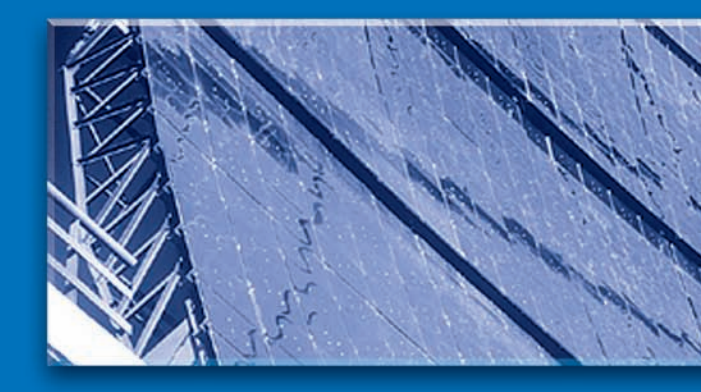


Francis Meunier

Aide-mémoire

Thermodynamique de l'ingénieur

Énergétique • Environnement



DUNOD

Francis Meunier

Aide-mémoire

Thermodynamique de l'ingénieur

Énergétique • Environnement



DUNOD

ISBN 2 10 007154 8

TABLE DES MATIÈRES

Annexes



AVANT-PROPOS

Cet ouvrage présente les concepts ainsi que les outils de base de la thermodynamique telle qu'elle a été conçue dans le passé et telle qu'elle est utilisée aujourd'hui pour les applications énergétiques et pour certaines applications environnementales. Un ouvrage de thermodynamique ne peut pas se dispenser de l'outil mathématique qui a permis à la thermodynamique d'acquérir ses lettres de noblesse. Néanmoins, il est prouvé qu'il n'est nullement indispensable de posséder un niveau élevé en mathématiques pour maîtriser parfaitement la thermodynamique de l'ingénieur. Fort de mon expérience d'enseignement au Cnam et à l'Institut français du froid industriel (IFFI), je me suis efforcé, dans cet ouvrage, de ne pas occulter la démarche mathématique qui fait la force de la thermodynamique, tout en permettant au lecteur de suivre le fil conducteur et de pouvoir appliquer les résultats même si certains développements mathématiques peuvent lui échapper. Cet ouvrage, destiné à des techniciens supérieurs titulaires d'un BTS, DUT ou son équivalent, est accessible dans certaines de ses parties à des étudiants inscrits en BTS ou DUT et dans d'autres, plutôt à des ingénieurs.

La thermodynamique est toujours présente dans la démarche de l'ingénieur en énergétique et en environnement qui conçoit ou utilise une installation, mais l'ingénieur est soumis à d'autres contraintes que la seule contrainte thermodynamique. Jusqu'à présent, il travaillait essentiellement sous contrainte économique; l'élément nouveau, à la fin du XXe siècle, a été l'apparition de la contrainte environnementale. La thermodynamique ne peut pas rester insensible à cette évolution, et c'est pourquoi le chapitre 8 de cet ouvrage rend compte de nouvelles démarches permettant de prendre en compte cette nouvelle contrainte via le développement durable.

Je tiens à remercier mes collaborateurs enseignants (MM. Bonjour et Domblides) qui dispensent, au Cnam et à l'IFFI, les enseignements dirigés associés aux cours qui relèvent de cet ouvrage, pour leurs remarques précieuses qui ont permis de faire évoluer mon enseignement. Je tiens également à remercier M. C. Chevalier, stagiaire, pour sa contribution sur l'ACV, M. G. Descombes, enseignant, pour sa relecture partielle, ainsi que M. Settouraman pour son aide précieuse dans la réalisation des figures.

1 • LES DEUX PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

Toute étude thermodynamique commence par une définition du système thermodynamique, de l'état d'un tel système, des variables permettant de le définir ainsi que des fonctions d'état.

1.1 Système thermodynamique

Un système thermodynamique peut être complexe ; il peut évoluer (évolution thermodynamique, chimique, biologique, etc.). On caractérise un système suivant la nature de ses échanges (matière et énergie) avec l'extérieur. Le système est dit *isolé* s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur (l'Univers est un système isolé). Il est dit *fermé* s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Il est dit *ouvert* s'il peut échanger de la matière avec le milieu extérieur. Il est dit *adiabatique* si aucun échange de chaleur n'est possible avec l'extérieur.

1.1.1 État d'un système thermodynamique

Pour décrire l'état d'un système thermodynamique, on utilise des variables d'état. Certaines variables dépendent de l'échelle du système (volume, masse, énergie, etc.) et sont appelées variables *extensives* ; d'autres variables sont intrinsèques et ne dépendent pas de l'échelle (température, pression, etc.) et sont appelées variables *intensives*. Pour distinguer commodément les variables intensives et extensives, considé-

rons un système homogène S en équilibre défini par un nombre n de variables thermodynamiques : la masse m et $(n - 1)$ variables X_i, i variant de 1 à $(n - 1)$; considérons une partie λS de S dont la masse est λm $(0 < \lambda < 1)$. Le système thermodynamique λS sera caractérisé par n variables thermodynamiques : λm et $(n - 1)$ variables x_i; x_i est une variable extensive si $x_i = \lambda X_i$, et x_i est une variable intensive si $x_i = X_i$. À titre d'exemple, la température est une variable intensive qui ne dépend pas de la masse du sous-ensemble alors que le volume est une grandeur extensive qui dépend de la masse du sous-ensemble. Le nombre de variables intensives indépendantes nécessaires pour décrire un état d'équilibre est appelé la *variance* du système. Mais pour définir l'état extensif du système, il faut de plus préciser les valeurs d'une variable extensive de chacune des phases en présence. La règle de phase de Gibbs permettant de déterminer le nombre de variables d'état nécessaires pour caractériser l'état (intensif ou extensif) d'un système sera introduite au chapitre 2.

1.1.2 Évolution d'un système thermodynamique

Un système thermodynamique peut évoluer entre des états différents. On définit des évolutions particulières de systèmes thermodynamiques. C'est ainsi que l'on introduira les notions de transformations réversibles ou irréversibles, de transformations adiabatiques (sans échange de chaleur avec le milieu extérieur), de transformations isothermes (à température constante), de transformations isobares (à pression constante) ou encore isochores (à volume constant). Par ailleurs, les transformations cycliques (que l'on appellera plus simplement « cycles thermodynamiques ») joueront un rôle important dans cet ouvrage. Un cycle thermodynamique est une transformation au cours de laquelle l'état final est rigoureusement identique à l'état initial. Si toutes les transformations au sein du cycle sont réversibles, le cycle est dénommé cycle *réversible*. Dans le cas où les transformations internes sont réversibles mais les couplages externes (échanges de chaleur ou autres) sont irréversibles, le cycle est dénommé cycle *endoréversible* : c'est le cas des transformations internes réversibles à température variable avec des échanges de chaleur irréversibles car s'effectuant avec des sources de chaleur à température constante.

1.1.3 Fonction d'état

Considérons un état thermodynamique 1 bien défini et un autre état thermodynamique 2 également bien défini. Au cours d'une transformation, on fait appel à des grandeurs pour caractériser l'évolution (chaleur et travail échangés, variation d'énergie, etc.). Une grandeur sera une fonction d'état si sa variation entre les états 1 et 2 est indépendante du chemin suivi pour effectuer la transformation. En revanche une grandeur dont la variation dépend du chemin suivi n'est pas une fonction d'état. Mathématiquement, une fonction d'état f peut s'exprimer en fonction des variables d'état du système et sa différentielle est une différentielle exacte, ce qui conduit aux propriétés suivantes :

$$f_{1-2} = \int_1^2 \mathrm{d}f = f(2) - f(1) \qquad [1.1]$$

où $f(2)$ et $f(1)$ sont les valeurs prises respectivement par la fonction d'état f aux états thermodynamique 2 et 1. Pour une transformation cyclique (état final rigoureusement identique à l'état initial) :

$$\oint \mathrm{d}f = 0 \qquad [1.2]$$

Réciproquement, si une grandeur E est telle que sa variation entre deux états thermodynamiques 1 et 2 est indépendante du chemin suivi, on peut dire que E est une fonction d'état et sa variation pour une transformation élémentaire est une différentielle totale dE.

En revanche, pour une grandeur q qui n'est pas une fonction d'état :

$$q_{1-2} = \int_1^2 \delta q \qquad [1.3]$$

dépend du chemin suivi pour aller de l'état 1 à l'état 2 car δq n'est pas une différentielle totale. De plus, pour une transformation cyclique :

$$\oint \delta q \neq 0 \qquad [1.4]$$

1.1.4 Équation d'état

Nous avons vu que toute propriété d'un système thermodynamique à l'équilibre se trouve reliée aux variables thermodynamiques du système. On appelle *équation d'état* toute équation reliant une propriété du système à un ensemble de variables indépendantes. C'est ainsi que les propriétés de la matière sont représentées par des équations d'état. L'équation des gaz parfaits $PV = nRT$ (que nous présenterons au chapitre 3) est ainsi une équation d'état. L'équation de Van der Waals est une autre équation d'état largement utilisée pour les fluides :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \qquad [1.5]$$

1.2 Le premier principe de la thermodynamique

Historiquement, la thermodynamique a d'abord été un outil d'analyse de la conversion de la chaleur en énergie mécanique : le Français Sadi Carnot fut un pionnier en publiant en 1824 ses *Réflexions sur la puissance motrice du Feu*. Nous allons maintenant introduire sous une formulation simple les bases de la thermodynamique nécessaires à la compréhension de la conversion de la chaleur en énergie mécanique et vice versa.

1.2.1 Système thermodynamique fermé

■ Système thermodynamique fermé décrivant un cycle

Le premier principe postule que, pour tout système fermé décrivant un cycle (état final thermodynamiquement identique à l'état initial), la chaleur échangée avec l'environnement est rigoureusement égale (et de signe opposé) au travail échangé avec l'environnement au cours de ce cycle; ceci est vrai pour un cycle décrit de façon irréversible comme pour un cycle réversible. On peut écrire :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0 \qquad [1.6]$$

On écrit δQ et δW et non dQ et dW pour bien montrer que ce ne sont pas des différentielles exactes : les valeurs de δQ et δW dépendent du chemin suivi.

La *règle de signe* retenue pour décrire ces systèmes thermodynamiques convertissant la chaleur en énergie mécanique est la suivante : on compte positivement toute grandeur entrant dans le système et négativement toute grandeur sortant du système (règle dite « du banquier »). Cette règle vaut non seulement pour l'énergie mais également pour la matière.

Attention

Une autre règle de signe largement répandue consiste à compter positivement le travail mécanique produit et positivement la quantité de chaleur absorbée par le système. Cette règle généralement utilisée par les Anglo-Saxons présente des avantages dans le cas de la conversion thermomécanique (cas où on s'intéresse au travail produit et à la chaleur consommée).

Ceci est un postulat qui ne peut pas être démontré mais dont le résultat n'a jamais été mis en défaut. Ce premier principe, qui n'est autre qu'une loi de conservation, est à l'énergie, l'équivalent de la loi de Lavoisier, pour la matière, de conservation de la masse.

■ Système thermodynamique fermé évoluant entre deux états thermodynamiques différents

□ La fonction d'état « Énergie »

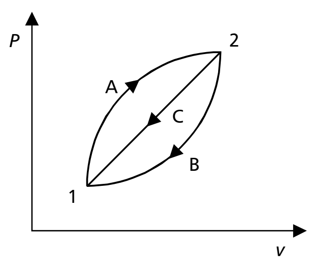


Figure 1.1 – Schéma pour démontrer l'existence de la fonction d'état « Énergie totale *E* ».

Si un système fermé évolue entre deux états thermodynamiques 1 et 2 par une transformation A, nous allons supposer que ce même système subit une transformation B ultérieure qui le ramène à l'état 1 (Figure 1.1).

Au cours de la transformation A + B, le système a donc décrit un cycle et nous sommes ramenés au cas précédent. Nous pouvons donc utiliser le postulat précédent et écrire :

$$\oint \delta Q + \oint \delta W = 0$$

en décomposant le cycle en deux parties, on obtient :

$$\int_1^2 \delta Q_A + \int_2^1 \delta Q_B + \int_1^2 \delta W_A + \int_2^1 \delta W_B = 0 \qquad [1.7]$$

Supposons maintenant qu'une autre transformation C permette de revenir de l'état 2 à l'état 1, on aura de même :

$$\int_1^2 \delta Q_A + \int_2^1 \delta Q_C + \int_1^2 \delta W_A + \int_2^1 \delta W_C = 0 \qquad [1.8]$$

En combinant ces deux dernières équations, on obtient :

$$\int_2^1 (\delta Q + \delta W)_B = \int_2^1 (\delta Q + \delta W)_C \qquad [1.9]$$

Comme B et C sont des transformations quelconques, ceci démontre que la variation de $(\delta Q + \delta W)$ est la même pour toute transformation permettant de passer de l'état 2 à l'état 1 indépendamment du chemin parcouru. Les états 1 et 2 étant également quelconques, ce résultat est valable pour toute transformation. Nous en concluons que $\delta Q + \delta W$ est une différentielle exacte d'une fonction d'état; cette fonction d'état est appelée l'*énergie totale* E du système thermodynamique :

$$\boxed{\delta Q + \delta W = \mathrm{d}E} \qquad [1.10]$$

Nous notons $\mathrm{d}E$ et non δE car $\mathrm{d}E$ est une différentielle exacte (ce que ne sont ni δQ ni δW).

Le sens physique de la fonction d'état énergie E est qu'elle représente toute l'énergie du système thermodynamique dans un état thermodynamique donné. Cette énergie peut être décomposée en trois parties :

– l'énergie cinétique E_{cin} correspond au déplacement macroscopique des éléments du système thermodynamique (mais n'incluant pas l'agitation moléculaire) ;
– l'énergie potentielle E_{pot} globale des éléments du système (mais n'incluant pas l'énergie potentielle atomique ou moléculaire) ;
– l'énergie interne U qui regroupe toutes les autres énergies non comprises dans les deux précédentes :

$$E = U + E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} \qquad [1.11]$$

En différentiant, on obtient :

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}U + \mathrm{d}E_{\text{cin}} + \mathrm{d}E_{\text{pot}} \qquad [1.12]$$

où toutes les différentielles sont des différentielles exactes.

Le premier principe de la thermodynamique peut donc s'écrire :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \mathrm{d}E_{\text{cin}} + \mathrm{d}E_{\text{pot}} - \delta W \qquad [1.13]$$

L'énergie cinétique du système est simplement donnée par :

$$E_{\text{cin}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \hat{V}_i^2 \qquad [1.14]$$

où m_i est la masse d'un sous-système i animé de la vitesse $\hat{V}_i$. La décomposition doit être effectuée sur l'ensemble des sous-ensembles de vitesses différentes.

L'énergie potentielle due à la force de gravité est de même donnée par :

$$E_{\text{pot}} = \sum_j m_j g z_j \qquad [1.15]$$

où m_j est la masse du sous-système j placé au point d'altitude z_j dans le champ de la gravité g.

Les énergies cinétique, potentielle et interne sont des grandeurs extensives car elles dépendent de la masse du système. On définit des énergies

massiques qui correspondent aux énergies d'une unité de masse du système et sont des grandeurs intensives.

Considérons l'échange de travail mécanique au cours d'une opération de compression puis de détente d'un gaz entre deux états 1 et 2. Les travaux réversibles de compression et de détente sont donnés respectivement par :

$$W_{1-2} = -\int_1^2 P\mathrm{d}V \qquad W_{2-1} = -\int_2^1 P\mathrm{d}V$$

le travail total au cours de la compression et la détente est égal à :

$$W = -\oint P\mathrm{d}V \neq 0$$

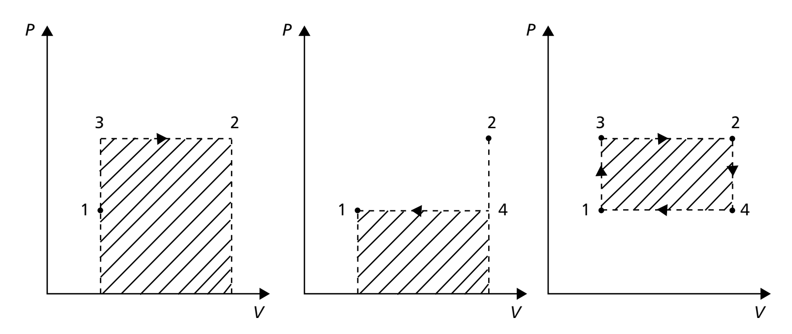


Figure 1.2 – Travail échangé dépendant du chemin suivi.

Afin d'illustrer ce point, sur la figure 1.2 est tracée une évolution cyclique au cours de laquelle un gaz subit un chauffage à volume constant (évolution 1-3), une détente à pression constante (3-2), un refroidissement à volume constant (2-4) puis une compression à pression constante (4-1). Le travail résultant du travail contre les forces de pression est représenté par l'aire hachurée 1-3-2-4-1 sur la figure 1.2. Ce travail n'est pas nul et l'on constate que, si l'on va de 1 en 2 en passant par 3 ou par 4, le travail contre les forces de pression n'est pas le même. Ce travail

dépend du chemin suivi au cours de la transformation 1-2. $\delta W = -P\mathrm{d}V$ n'est pas une différentielle exacte et le travail n'est pas une fonction d'état. Il en est de même pour la chaleur. Notons que si δW était une fonction d'état, il n'y aurait pas de travail échangé au cours d'un cycle.

☐ Système thermodynamique fermé évoluant entre deux états thermodynamiques à volume total constant

Lorsque le volume total du système est constant, il n'y a pas de travail contre les forces de pression et, en l'absence d'échange d'énergie mécanique avec l'extérieur, l'équation [1.13] se réduit à :

$$(\delta Q)_V = (\mathrm{d}E)_V \qquad [1.16]$$

et, en l'absence de variation d'énergie cinétique et d'énergie potentielle :

$$(\delta Q)_V = (\mathrm{d}U)_V$$

Dans une transformation à volume constant, la quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur est simplement égale à la variation d'énergie de ce système.

La capacité thermique C d'un système fermé est définie comme le rapport :

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$

où δQ est la chaleur échangée par le système fermé avec l'extérieur et $\mathrm{d}T$ est la variation de température, supposée uniforme, du système. Dans la mesure où δQ dépend du chemin suivi pour effectuer la transformation, pour définir la capacité thermique, il faut préciser la transformation thermodynamique. C'est ainsi qu'est définie la capacité thermique à volume constant pour un système fermé :

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_v = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_v$$

☐ Système thermodynamique fermé évoluant entre deux états thermodynamiques à pression totale constante

Dans les applications, on rencontre souvent des cas de transformations au cours desquelles la pression totale reste constante. Supposant qu'il n'y a pas de modifications de l'énergie cinétique ni de l'énergie potentielle, le premier principe s'écrit simplement :

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 - W_{1-2} \qquad [1.17]$$

Le travail réversible contre les forces de pression est donné par :

$$W_{1-2} = -\int_1^2 P \, \mathrm{d}V = -P(V_2 - V_1) \qquad [1.18]$$

En combinant ces équations, on obtient :

$$Q_{1-2} = \left(U_2 + P_2 V_2\right) - \left(U_1 + P_1 V_1\right) \qquad [1.19]$$

On voit que, dans ce cas très particulier, la quantité de chaleur transférée pendant la transformation est donnée par la variation de la quantité $U + PV$ entre les états initial et final. Il est donc utile de définir une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie, qui est également une grandeur extensive :

$$\boxed{H = U + PV} \qquad [1.20]$$

Pour une transformation à pression constante, on a simplement :

$$\left(Q_{1-2}\right)_P = \Delta H \qquad [1.21]$$

On peut également définir une enthalpie massique correspondant à une masse unitaire :

$$h = u + Pv \qquad [1.22]$$

On définit une capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_P = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}\right)_P$$

1.2.2 Système thermodynamique ouvert

Considérons maintenant un système ouvert qui échange non seulement chaleur et énergie mécanique avec le milieu extérieur mais également de la matière. Pour aborder ce problème, nous allons d'abord introduire les notions de volume de contrôle et de système fermé déformable.

■ Volume de contrôle

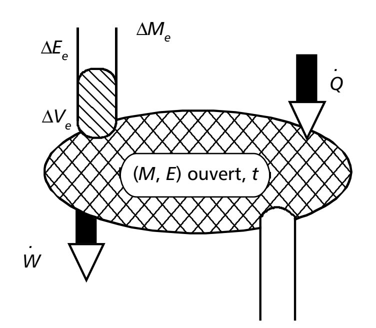
Le système ouvert n'est bien défini que si sa surface extérieure est elle-même bien définie. Or cette surface est limitée par certains orifices par lesquels s'effectue l'échange de matière avec l'extérieur. Contentons-nous, pour l'explication, du cas où il n'y a que deux orifices : un orifice pour l'entrée de matière et un orifice pour la sortie de matière. On peut ainsi définir un volume de contrôle correspondant au système ouvert. Mais on peut également définir un volume de contrôle ayant pour surface extérieure celle du système ouvert mais comprenant de plus un volume dans le conduit d'entrée et/ou de sortie. Considérant un écoulement de fluide dans le système ouvert, nous allons ainsi définir trois volumes de contrôle :

– le volume de contrôle du système ouvert;
– le volume de contrôle comprenant le système ouvert plus le volume du fluide dans le conduit d'entrée comprenant la masse de fluide qui va pénétrer dans l'ouvert entre les temps t et $t + \mathrm{d}t$;
– le volume de contrôle comprenant le système ouvert plus le volume du fluide dans le conduit de sortie comprenant la masse de fluide qui va sortir de l'ouvert entre les temps t et $t + \mathrm{d}t$.

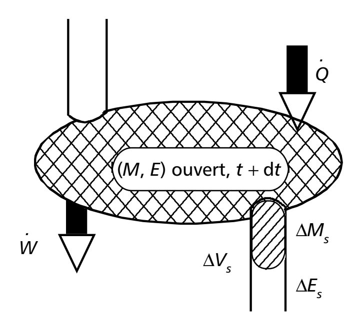
■ Système fermé déformable

Ayant introduit ces différents volumes de contrôle, on peut définir un système fermé déformable (Fermé 1) qui, à l'instant t, comprend tout le système ouvert plus la matière contenue dans le volume du conduit d'entrée qui sera introduite dans le système ouvert entre les temps t et $t + \mathrm{d}t$ (Figure 1.3). Au cours du temps t à $t + \mathrm{d}t$, la matière contenue dans le conduit d'entrée va pénétrer dans l'ouvert; en revanche de la matière va sortir dans le conduit de sortie. Ainsi, on peut définir à l'instant $t + \mathrm{d}t$

un système fermé (Figure 1.3) qui comprend le système ouvert plus la matière contenue dans le volume du conduit de sortie qui est extraite entre les temps t et $t + \mathrm{d}t$ (Fermé 2, Figure 1.3). La matière contenue dans ces deux systèmes fermés que nous venons de définir est, par construction de ces deux fermés, la même. Ces deux fermés ne constituent qu'un seul et même système ayant des volumes de contrôle différents. On a ainsi défini un volume fermé déformable qui évolue en fonction du temps sans échanger de matière avec l'environnement.



Système fermé à l'instant t = système ouvert à t + masse qui va rentrer pendant l'intervalle de temps t, $t + \mathrm{d}t$



Système fermé à l'instant $t + \mathrm{d}t$ = système ouvert à $(t + \mathrm{d}t)$ + masse qui est sortie pendant l'intervalle de temps t, $t + \mathrm{d}t$

Figure 1.3 – Volume de contrôle déformable simulant un système ouvert à partir d'un système fermé.

$$M_{\text{fermé}} = M_{\text{ouvert},t} + \left|\Delta M_e\right| = M_{\text{ouvert},t+dt} + \left|\Delta M_s\right| \qquad [1.23]$$

où nous avons appelé $M_{\text{ouvert},t}$ et $M_{\text{ouvert},t+\mathrm{d}t}$ la masse du système ouvert aux instants t et $t + \mathrm{d}t$ (cette masse est différente en régime transitoire mais est la même en régime stationnaire – ou permanent) et ΔM_e et ΔM_s les quantités de matière qui rentrent dans et sortent du système ouvert pendant l'intervalle de temps dt. La relation [1.23] intègre le fait que la masse est une grandeur extensive. La même démarche sera appliquée dans ce chapitre pour l'énergie et pour l'entropie.

On a utilisé les valeurs absolues car, avec notre règle de signe, ΔM_s est négatif.

■ Conservation de l'énergie

Ayant introduit un système fermé déformable (Figure 1.3), il est possible de lui appliquer le premier principe, sous la forme [1.10] ($\mathrm{d}E = \delta Q + \delta W$), qui échange une puissance calorifique $\dot{Q}$ avec le milieu extérieur (correspondant à une quantité de chaleur δQ pendant l'intervalle de temps dt) et une puissance mécanique $\dot{W}$ (d'énergie autre que calorifique) avec le milieu extérieur (correspondant à un travail δW pendant l'intervalle de temps dt). Néanmoins, du travail est également transporté par le débit massique (c'est le travail de transvasement). En effet, le fluide à une entrée ou une sortie a un ensemble de propriétés P, v, e, u, h, etc. Supposons qu'une masse de fluide possédant ces propriétés se trouve dans un conduit en entrée. *Cette masse de fluide se trouve poussée dans le volume de contrôle par le reste du fluide. Au cours du transvasement, cette poussée effectue un travail équivalent à celui d'un piston qui se déplace de ΔV_e et ce travail est égal à $P_e\Delta V_e$ pour un volume déplacé ΔV_e à la pression P_e.* Pour le fluide extrait du volume de contrôle, le même raisonnement vaut, mais cette fois, le système doit produire du travail pour pousser le fluide et le travail est égal à $-\left|P_s\Delta V_s\right| = \left(P\Delta V\right)_s$. Une autre quantité de travail est à prendre en considération, c'est celle liée à la déformation éventuelle du système (nulle en régime permanent mais qui peut exister en régime transitoire). Nous supposerons ici que cette quantité de travail est prise en compte dans le terme δW qui comptabilise donc tous les échanges de

travail autres que le travail de transvasement. Dans ces conditions, l'équation [1.10] de conservation de l'énergie du système fermé s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\text{fermé},t+dt} - E_{\text{fermé},t} &= \delta Q + \delta W + \left|(P\,\Delta V)_e\right| - \left|(P\,\Delta V)_s\right| \\ &= \delta Q + \delta W + (P\,\Delta V)_e + (P\,\Delta V)_s \end{aligned} \qquad [1.24]$$

Cette expression n'est rien d'autre que la relation [1.10] appliquée au système déformable dans laquelle apparaissent deux termes supplémentaires : $(P\Delta V)_e + (P\Delta V)_s$ où les quantités ΔV sont des grandeurs algébriques; dans l'équation [1.24], nous avons utilisé les deux notations avec et sans valeurs absolues pour bien indiquer que ΔV_s est négatif. En effet, la variation ΔV est comptée positivement si elle correspond à une masse qui pénètre dans le système.

Par définition du système fermé déformable et introduisant les grandeurs massiques, on peut comparer l'énergie du système fermé, qui est une grandeur extensive comme la masse, à celle du système ouvert de façon similaire à ce qui a été fait pour la masse :

$$\begin{aligned} &E_{\text{fermé},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\text{fermé},t} \\ &\quad = E_{\text{ouvert},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\text{ouvert},t} - (e\,\Delta M)_s - (e\,\Delta M)_e \end{aligned} \qquad [1.25]$$

où ont été introduits :

$$\Delta E_{e,s} = (e\,\Delta M)_{e,s} \qquad \Delta V_{e,s} = (v\,\Delta M)_{e,s} \qquad [1.26]$$

où e et v sont respectivement l'énergie et le volume massique de la matière échangée avec le milieu extérieur. L'indice e ou s se réfère au débit entrant ou sortant.

Introduisant les notions de puissances ($\dot{Q}$ et $\dot{W}$) et $\dot{m}$ de débits (Figure 1.4), les équations [1.24] et [1.25] peuvent maintenant s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} E_{\text{fermé},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\text{fermé},t} = \dot{Q}\,\mathrm{d}t + \dot{W}\,\mathrm{d}t + \mathrm{d}t(P\,v\dot{m})_e + \mathrm{d}t(P\,v\dot{m})_s & \text{(a)} \\ E_{\text{fermé},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\text{fermé},t} = E_{\text{ouvert},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\text{ouvert},t} - (e\dot{m})_s\,\mathrm{d}t - (e\dot{m})_e\,\mathrm{d}t & \text{(b)} \end{cases} \qquad [1.27]$$

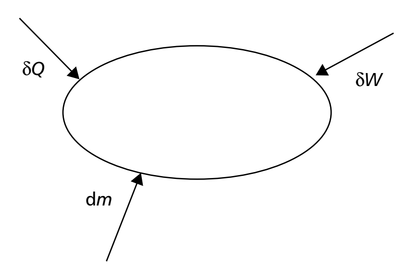


Figure 1.4 – Définition des débits et puissances.

Considérons un système ouvert qui, dans l'intervalle de temps dt, échange de la chaleur, du travail mécanique et de la masse avec son environnement. On définit les débits et les puissances instantanés en écrivant simplement que $\delta Q = \dot{Q}\mathrm{d}t$, $\delta W = \dot{W}\mathrm{d}t$ et $\mathrm{d}m = \dot{m}\mathrm{d}t$ sans oublier la règle de signe qui consiste à compter positivement ce qui rentre dans le système et à compter négativement ce qui sort du système. En régime stationnaire (les grandeurs définies dépendent de l'espace mais ne varient pas dans le temps), les débits et puissances instantanés sont des constantes indépendantes du temps mais pouvant varier dans l'espace.

Combinant les équations [1.27a et b] et introduisant :

$$\frac{E_{\mathrm{ouvert},(t+\mathrm{d}t)} - E_{\mathrm{ouvert},t}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}$$

on obtient :

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}}_{\text{Accumulation}} = \underbrace{\dot{Q} + \dot{W}}_{\substack{\text{Flux d'énergie} \\ \text{thermique+mécanique}}} + \underbrace{\dot{m}_e(e + Pv)_e + \dot{m}_s(e + Pv)_s}_{\substack{\text{Flux d'énergie via les} \\ \text{transferts de masse}}} \qquad [1.28]$$

La formule la plus générale tient compte du fait qu'il peut y avoir plusieurs entrées et sorties possibles pour la matière ainsi que plusieurs sources de chaleur, sommant sur toutes ces entrées et sorties possibles ainsi que sur toutes les sources de chaleur :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \sum_i \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s}(e + Pv)_{e,s}} \qquad [1.29]$$

En l'absence d'autre contribution à l'énergie spécifique totale que l'énergie interne, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de gravité, l'énergie

massique e n'est autre que $u+\frac{1}{2}\hat{V}^2+gz$ ($\hat{V}$ est la vitesse) ; en tenant compte de la définition de l'enthalpie $h = u + Pv$, [1.29] s'écrit :

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}}_{\text{accumulation}} = \underbrace{\sum_i \dot{Q}_i}_{\text{flux de chaleur}} + \underbrace{\dot{W}}_{\text{puissance mécanique}} + \underbrace{\sum_{e,s} \dot{m}_{e,s}\left(h+\frac{1}{2}\hat{V}^2+gz\right)_{e,s}}_{\text{puissance transmise via les transferts de matière}} \qquad [1.30]$$

Cette écriture générale en régime dynamique comprend le terme d'accumulation qui est égal à la somme des flux de chaleur, de la puissance mécanique et des flux d'énergie convectés par les transferts de matière. Il est important de noter que la puissance mécanique comprend non seulement la puissance mécanique transmise via un arbre ou tout autre moyen, mais également la puissance mécanique associée à la déformation du système ouvert.

■ Cas particuliers de systèmes ouverts

□ Système fermé décrivant un cycle

Pour un système fermé, les deux derniers termes de l'équation qui correspondent aux flux d'échange de matière avec l'extérieur sont nuls si bien que l'équation se réduit à sa forme bien connue :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \dot{Q} + \dot{W}$$

L'intégration de cette équation le long d'un cycle donne :

$$\oint \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = \oint \dot{Q}\,\mathrm{d}t + \oint \dot{W}\,\mathrm{d}t \quad \text{et} \quad \oint \delta W + \oint \delta Q = 0$$

car E est une fonction d'état, qui n'est autre que l'équation [1.6] que l'on retrouve de cette manière.

□ Régime stationnaire

Un cas particulièrement étudié est celui des systèmes ouverts stationnaires pour lesquels toutes les grandeurs du système sont indépendantes du

temps. Ceci signifie notamment que l'énergie totale est indépendante du temps. En revanche, le système étant ouvert, les échanges de masse avec l'extérieur sont autorisés, les équations de conservation de la masse et de l'énergie donnent :

$$\sum_e \dot{m}_e + \sum_s \dot{m}_s = 0$$

$$\begin{cases} \sum_e \dot{m}_e + \sum_s \dot{m}_s = 0 & \text{(a)} \\ 0 = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s} \left(h + \frac{1}{2}\hat{V}^2 + gz \right)_{e,s} & \text{(b)} \end{cases} \quad [1.31]$$

(régime stationnaire).

Un cas encore plus particulier très important est celui de l'écoulement d'un seul fluide en régime stationnaire au cours duquel les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables ; l'équation [1.31] se simplifie encore :

$$0 = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}\left(h_e - h_s\right) \quad [1.32]$$

(un seul fluide et variations d'énergies cinétique et potentielle nulles) où nous avons défini : $\dot{m} = \dot{m}_e = -\dot{m}_s$.

L'équation [1.32] sera particulièrement utilisée dans l'étude des cycles. En effet, dans les composants qui n'échangent que de la chaleur avec le milieu extérieur, $\dot{W} = 0$ et [1.32] devient :

$$\dot{Q} = \dot{m}\left(h_s - h_e\right) \text{ si } \dot{W} = 0 \quad [1.33]$$

en revanche pour les transformations adiabatiques où il y aura production d'énergie mécanique, $\dot{Q} = 0$ et [1.32] devient :

$$\dot{W} = \dot{m}\left(h_s - h_e\right) \text{ si } \dot{Q} = 0 \quad [1.34]$$

☐ Équation de Bernoulli

L'équation de Bernoulli peut être dérivée de l'équation [1.31]. Considérons l'écoulement permanent unidimensionnel d'un fluide qui n'échange

ni chaleur ni travail mécanique avec le milieu extérieur. Dans ces conditions, l'équation [1.31] se réduit à :

$$\left(h+\frac{1}{2}\hat{V}^2+gz\right)_e=\left(h+\frac{1}{2}\hat{V}^2+gz\right)_s \qquad [1.35]$$

qui n'est autre que l'équation de Bernoulli signifiant qu'au cours de l'écoulement, il y a conservation de l'énergie totale. Cette équation de Bernoulli est plus connue sous sa forme :

$$\boxed{\frac{P}{\rho}+\frac{\hat{V}^2}{2}+gz=\text{cte}} \quad \text{ou} \quad P+\rho\frac{\hat{V}^2}{2}+\rho gz=\text{cte} \qquad [1.36]$$

que l'on obtient directement de [1.35] si l'énergie interne u est constante en notant que $h=u+Pv$ et que $v=\frac{1}{\rho}$. Les termes P, $P+\rho gz$, $\frac{1}{2}\rho gz$ et $\left(P+\rho\frac{\hat{V}^2}{2}+\rho gz\right)$ sont appelés respectivement : pression *statique*, pression *motrice*, pression *dynamique* et pression *totale*.

1.3 Le second principe de la thermodynamique

Le premier principe nous a montré que toutes les formes d'énergie étaient équivalentes et comment elles se conservaient. Néanmoins, il ne nous dit rien sur le sens dans lequel se déroulent les phénomènes naturels. Si on met en contact thermique 1 kg d'eau à 20 °C avec 1 kg d'eau à 10 °C, on sait qu'en attendant suffisamment longtemps, on obtiendra 2 kg d'eau à 15 °C; mais d'après le premier principe, on pourrait tout aussi bien obtenir 1 kg à 25 °C et 1 kg à 5 °C à partir d'eau à 20 °C : nous savons qu'il n'en est rien. C'est cette information que nous amène le second principe également appelé *principe de Carnot*.

1.3.1 Les énoncés du second principe

Plusieurs énoncés existent pour ce second principe, nous allons en présenter deux.

Énoncé original de Clausius – Cet énoncé postule « qu'il ne peut pas s'effectuer, sans compensation, de passage de chaleur d'un corps froid à un corps plus chaud ».

Énoncé de Lord Kelvin – « À l'aide d'un système qui décrit un cycle et qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur, il est impossible de recueillir du travail. »

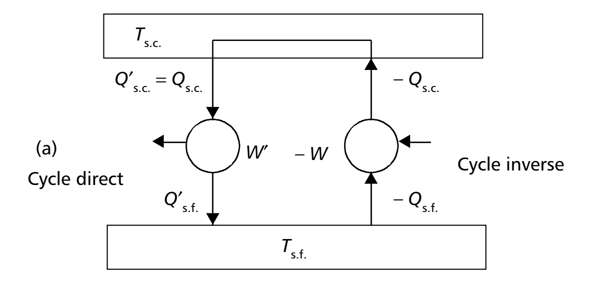
Comme le premier principe, le second principe est un postulat qui n'est pas démontré.

1.3.2 Théorème de Carnot

La notion de cycle réversible échangeant de la chaleur avec deux sources de chaleur a été utilisée par Sadi Carnot pour introduire le second principe et surtout pour démontrer le théorème de Carnot : « Toutes les machines thermiques dithermes réversibles fonctionnant entre deux températures données T_1 et T_2 ont le même rendement. »

Avant d'aborder le théorème de Carnot, il est utile d'introduire la notion de source de chaleur à température constante ainsi que la notion de cycle ditherme. Dans les raisonnements suivants, nous allons considérer des systèmes thermodynamiques fermés qui décrivent des cycles. Décrivant des cycles, leur état initial et leur état final sont identiques. Au cours d'un tel cycle, le système fermé échange uniquement de l'énergie avec l'extérieur. L'énergie échangée comprend de l'énergie mécanique et de la chaleur. Pour la chaleur, on comptabilise les différentes quantités de chaleur échangées avec chaque source de chaleur. Les sources de chaleur sont supposées être à température constante et pouvoir échanger toute quantité de chaleur (> 0 ou < 0) avec un système thermodynamique. Dans l'approche développée ici, nous supposerons de plus que les échanges s'effectuent sans résistance thermique et donc sans différence de température entre la source et le composant du système thermodynamique. Par ailleurs, un cycle ditherme est un cycle qui n'échange de la

chaleur qu'avec deux sources de chaleur à deux températures bien définies, toutes les autres transformations sont nécessairement adiabatiques.



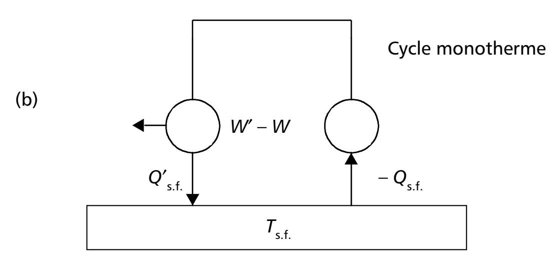


Figure 1.5 – Démonstration du théorème de Carnot : (a) les deux cycles dithermes réversibles et (b) le cycle monotherme équivalent aux deux cycles dithermes.

Pour démontrer ce théorème, Carnot a imaginé deux cycles réversibles évoluant entre les deux mêmes sources de chaleur. S'appuyant sur le second principe, il a démontré, par un raisonnement par l'absurde, que le rendement des deux cycles est le même. Le raisonnement est le suivant.

Chacun des cycles étant réversible, nous pouvons faire fonctionner l'un, A (Figure 1.5), en cycle moteur, l'autre, B, en cycle inverse (cycle de réfrigération). Le cycle moteur prélève $Q_{s.c.}$ à la source chaude et cède $Q_{s.f.}$ à la source froide. Pour le cycle constitué par la somme des cycles A et B, il n'y a pas d'échange de chaleur avec la source chaude puisque

nous avons fait en sorte que la quantité de chaleur cédée par un cycle est rigoureusement égale à celle prélevée par l'autre cycle. Ceci conduit à une machine cyclique qui échange de la chaleur avec une seule source de chaleur. D'après l'énoncé de Lord Kelvin, cette machine ne peut pas produire d'énergie motrice. On peut montrer que le rendement du cycle moteur A ne peut pas être supérieur au rendement du cycle moteur B réversible. Ceci prouve que tous les cycles réversibles fonctionnant entre deux sources de température ont le même rendement. Ce rendement ne dépend donc pas de la nature du cycle utilisé, il ne dépend que des niveaux de températures. Poussant le raisonnement développé plus haut en supposant maintenant que le cycle moteur est irréversible, on montre facilement que la machine cyclique absorbe de l'énergie mécanique et rejette de la chaleur à l'environnement, ce qui est compatible avec le second principe. Une conséquence de cette démonstration est que le rendement d'un cycle irréversible est inférieur au rendement d'un cycle de Carnot.

Dans la mesure où le rendement de Carnot d'un cycle est fonction uniquement des températures des sources, nous pouvons écrire :

$$\eta = 1 + \frac{Q_{\text{s.f.}}}{Q_{\text{s.c.}}} = 1 + \varphi\left(T_{\text{s.c.}}, T_{\text{s.f.}}\right)$$

où φ désigne une fonction à déterminer.

1.3.3 Échelle de température

La notion d'échelle de température absolue a été introduite en utilisant le théorème de Carnot et en considérant trois cycles réversibles fonctionnant avec trois sources de chaleur à trois températures différentes ($T_{\text{s.c.}}$, $T_{\text{s.f.}}$ et une température intermédiaire T_{int}). En combinant ces trois cycles pour obtenir deux cycles réversibles fonctionnant entre les températures extrêmes (Figure 1.6) :

– un cycle A est constitué de deux cycles réversibles fonctionnant en série, l'un travaille entre $T_{\text{s.c.}}$ et T_{int}; l'autre travaille entre T_{int} et $T_{\text{s.f.}}$. Les cycles sont tels que la chaleur cédée à la source intermédiaire de chaleur par le cycle haute température est égale à la chaleur prélevée par le cycle basse température à cette même source de chaleur;

– un cycle B fonctionnant entre les sources chaude et froide (nous nous arrangeons pour que la chaleur prélevée par ce cycle à la source chaude soit la même que celle prélevée par le cycle A).

Le cycle B global n'échange de la chaleur qu'avec les sources extrêmes de température, on peut donc lui appliquer le théorème de Carnot entre ces sources.

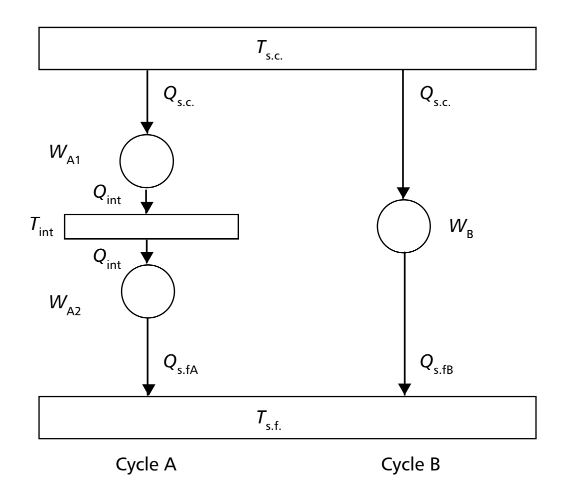


Figure 1.6 – Les trois cycles réversibles considérés pour introduire l'échelle des températures absolues.

Dans la mesure où le rendement d'un cycle réversible ne dépend que des niveaux de températures, les rendements des cycles A et B sont égaux.

Dans ces conditions, dans un cycle ditherme réversible, on peut démontrer que :

$$\frac{Q_{s.f.}}{Q_{s.c.}} = -\frac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}} \qquad [1.37]$$

Dans un cycle ditherme réversible, les quantités de chaleur échangées avec les sources extérieures de chaleur sont de signe opposé et sont dans le rapport des températures absolues (ou températures Kelvin).

Afin d'étayer sa démonstration, Carnot a imaginé un cycle constitué de deux isothermes et de deux adiabates, dans lequel toutes les transformations sont réversibles. Les seules quantités de chaleur échangées avec l'extérieur sont celles échangées au cours des deux transformations isothermes avec des sources de chaleur à température constante. On obtient ainsi un cycle ditherme.

La relation [1.37] est combinée avec le premier principe pour le cycle ditherme :

$$W + Q_{\text{s.c.}} + Q_{\text{s.f.}} = 0$$

Pour un cycle moteur (Figure 1.7), le rendement de Carnot s'écrit :

$$\eta = \left|\frac{W}{Q_{\text{s.c.}}}\right| = 1 + \frac{Q_{\text{s.f.}}}{Q_{\text{s.c.}}} = 1 - \frac{T_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.c.}}} \qquad [1.38]$$

Pour un cycle inverse de réfrigération (Figure 1.7), le froid produit et le travail mécanique utilisé sont positifs, et l'on définit comme efficacité de Carnot le COP_C (coefficient de performance) :

$$COP_C = \frac{Q_{\text{s.f.}}}{W} = \frac{T_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.c.}} - T_{\text{s.f.}}} \qquad [1.39]$$

Enfin, dans le cas d'une pompe à chaleur (Figure 1.7), c'est le même cycle inverse que pour un réfrigérateur mais c'est la chaleur produite (donc négative) à la source chaude qui est utilisée et l'on définit le coefficient d'amplification de Carnot ($COA = COP_{\text{ch}}$) qui nous intéresse :

$$COA_C = COP_{\text{ch}} = -\frac{Q_{\text{s.c.}}}{W} = \frac{T_{\text{s.c.}}}{T_{\text{s.c.}} - T_{\text{s.f.}}} = 1 + COP_{\text{ref}} \qquad [1.40]$$

Une unité de cogénération est un cycle moteur dans lequel la chaleur de la source froide est valorisée. Les spécialistes de cogénération ont cou-

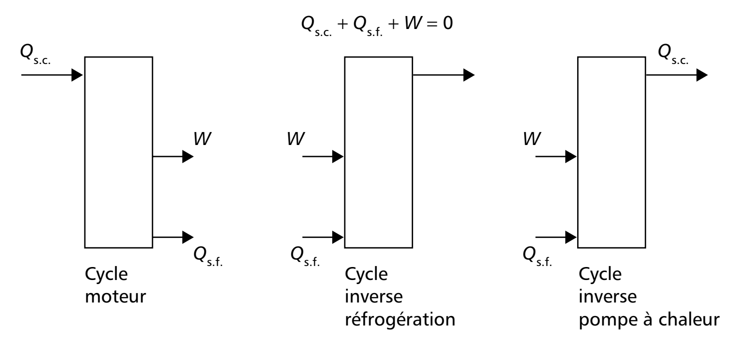


Figure 1.7 – Définition des grandeurs utilisées pour caractériser les performances des cycles.

tume d'appeler rendement de cogénération : $\eta_g = \dfrac{|W + Q_{s.f.}|}{Q_{s.c.}}$. Si toute la chaleur de la source froide était utilisée, on aurait bien entendu $\eta_g = 1$.

Exemples

Une turbine à vapeur fonctionne entre 600 K (327 °C) et 300 K (27 °C), son rendement de Carnot est de 0,5. Un réfrigérateur fonctionne entre –10 °C et 40 °C, son COP de Carnot est de 5,2. Le coefficient d'amplification de Carnot de la pompe à chaleur fonctionnant entre –10 °C et 40 °C est de 6,2.

Pour un cycle ditherme réversible, nous avons, d'après [1.36] :

$$\frac{Q_{s.f.}}{Q_{s.c.}} = -\frac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}} \Rightarrow \frac{Q_{s.f.}}{T_{s.f.}} + \frac{Q_{s.c.}}{T_{s.c.}} = 0 \Rightarrow \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = 0$$

1.3.4 Inégalité de Clausius pour les systèmes fermés

Pour démontrer l'inégalité de Clausius :

$$\boxed{\oint \frac{dQ}{T} \leq 0} \qquad [1.41]$$

on montre qu'elle est vérifiée pour tous les cycles dithermes (cycles moteurs aussi bien que cycles de réfrigération). Comme tout cycle peut être décomposé en une succession de cycles dithermes, cette démonstration a valeur générale.

■ Cycle moteur

Considérons donc d'abord un cycle moteur ditherme de Carnot (réversible); dans la mesure où les températures des sources chaude et froide sont constantes, nous venons de voir que :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{s.c.}}{T_{s.c.}} + \frac{Q_{s.f.}}{T_{s.f.}} = 0 \quad \text{et} \quad \oint \delta Q = Q_{s.c.} + Q_{s.f.} = -W_{rev} \geq 0$$

Considérons maintenant un cycle ditherme moteur irréversible (Figure 1.8) dans lequel la chaleur prélevée à la source chaude est égale à celle prélevée dans le cycle réversible ($Q_{s.c.irr} = Q_{s.c.rev} = Q_{s.c.}$). D'après le théorème de Carnot, nous savons que le rendement du cycle irréversible est inférieur au rendement du cycle réversible :

$$\left|\frac{W_{irr}}{Q_{s.c.}}\right| < \left|\frac{W_{rev}}{Q_{s.c.}}\right| \Rightarrow |W_{irr}| < |W_{rev}|$$

D'où :

$$Q_{s.f.,irr} < Q_{s.f.,rev}$$

N'oublions pas que $Q_{s.f.} < 0$, donc $|Q_{s.f.,irr}| > |Q_{s.f.,rev}|$. Avec les irréversibilités, la chaleur rejetée à la source froide augmente.
Donc, pour un cycle moteur ditherme irréversible, nous avons :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{s.c.}}{T_{s.c.}} + \frac{Q_{s.f.,irr}}{T_{s.f.}} = \underbrace{\frac{Q_{s.c.}}{T_{s.c.}} + \frac{Q_{s.f.,rev}}{T_{s.f.}}}_{(=0)} - \underbrace{\frac{Q_{s.f.,rev} - Q_{s.f.,irr}}{T_{s.f.}}}_{(<0)} < 0$$

Lorsque les irréversibilités augmentent, $|Q_{s.f.,irr}|$ augmente et W_{irr} diminue, $Q_{s.f.,irr} \to Q_{s.c.}$. Dans la limite où W_{irr} tend vers zéro, l'on tend vers un simple transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide

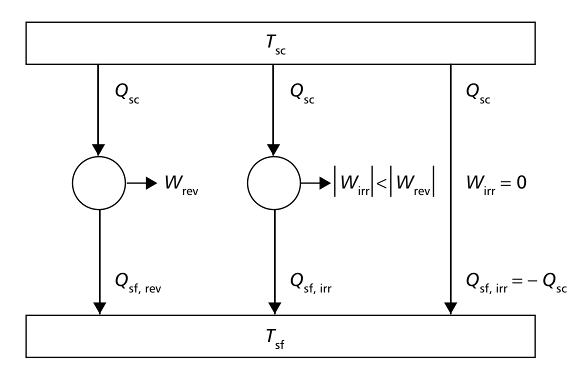


Figure 1.8 – Cycles de moteurs thermiques : réversible, irréversible, cas limite d'irréversibilité où le travail produit est nul.

(Figure 1.8). Nous avons donc dans tous les cas de cycles moteurs irréversibles :

$$\oint \delta Q \geq 0 \text{ et } \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Cycle inverse de réfrigération

Suivant la même démarche pour le cycle irréversible de réfrigération, nous obtenons :

$$\oint \delta Q \leq 0 \text{ et } \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

La chaleur rejetée à la source chaude est supérieure pour un cycle irréversible. La limite irréversible pour le cycle de réfrigération est $Q_{s.f.,irr} = 0$, toute l'énergie motrice est alors transférée à la source chaude (Figure 1.9).

Nous avons ainsi montré que dans tous les cas de cycles dithermes, nous avions :

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

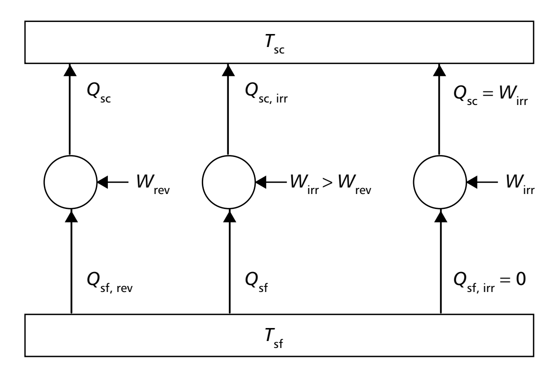


Figure 1.9 – Cycles de réfrigération : réversible, irréversible, cas limite d'irréversibilité où le froid produit est nul.

l'égalité valant pour les cycles réversibles et l'inégalité valant pour les cycles irréversibles.

Par ailleurs, tout cycle fermé pouvant être décomposé en une somme de cycles dithermes, ceci prouve que cette inégalité, formulée pour la première fois par Clausius, est valable pour tout cycle fermé.

En revanche, nous n'avons pas de relation générale pour l'intégrale de la chaleur puisque, nous pouvons aussi bien avoir $\oint \delta Q \leq 0$ (cycle de réfrigération) que $\oint \delta Q \geq 0$ (cycle moteur).

C'est cette inégalité de Clausius qui a justifié d'introduire la notion d'entropie.

1.4 L'entropie

1.4.1 Définition

Utilisant le même raisonnement que celui utilisé pour démontrer que l'énergie E était une grandeur d'état, nous allons montrer que l'entropie est une grandeur d'état sachant que l'inégalité de Clausius [1.41] appliquée à des cycles réversibles devient une égalité :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = 0 \qquad [1.42]$$

Considérons, pour la simplicité de la représentation graphique, une transformation dépendant de deux variables d'état que l'on peut représenter par un trajet A réversible reliant les points 1 et 2 dans un plan X, Y (X et Y étant les variables d'état) ; nous allons compléter cette transformation par une transformation réversible $2 \to 1$ via le trajet B (Figure 1.10).

Le cycle étant décrit de façon réversible, nous avons :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_A + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = 0$$

Considérons maintenant une seconde transformation réversible $2 \to 1$ via le trajet C, nous avons à nouveau l'égalité de Clausius ; la soustraction de ces deux équations conduit à :

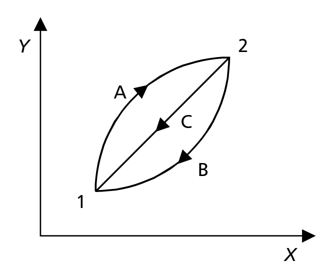


Figure 1.10 – Définition d'une grandeur d'état : l'entropie.

$$\int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_B = \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_C$$

Nous en concluons que la variation de $\frac{\delta Q}{T}$ entre deux états thermodynamiques est indépendante du chemin suivi, c'est donc une fonction d'état ; nous pouvons donc définir une grandeur, l'*entropie*, donnée par :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} \qquad [1.43]$$

À ce niveau, il est important d'insister sur trois propriétés fondamentales :

1. dS est une différentielle exacte (indépendante du chemin suivi), ce que ne sont ni δQ ni δW ;

2. cette relation n'est valable que pour les transformations réversibles ;
3. l'entropie ne dépend de l'énergie que via la chaleur. Le travail mécanique ne contribue pas à l'entropie.

1.4.2 Relations différentielles de l'entropie pour les systèmes fermés

Le premier principe nous a permis d'écrire, pour les systèmes fermés, la relation [1.13] :

$$\delta Q + \delta W = \mathrm{d}U + \mathrm{d}E_{\mathrm{cin}} + \mathrm{d}E_{\mathrm{pot}}$$

qui se réduit à :

$$\delta Q + \delta W = \mathrm{d}U$$

pour une transformation dans laquelle les variations d'énergies cinétique et potentielle sont négligeables. Considérant de plus un système dans lequel le travail réversible est uniquement dû au travail des forces extérieures de pression ($\delta W = -P\mathrm{d}V$) et en tenant compte de la définition de l'entropie ($\delta Q_{\mathrm{rev}} = T\mathrm{d}S$), on obtient :

$$\boxed{T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V} \qquad [1.44]$$

qui est l'une des relations fondamentales de la thermodynamique applicable aux transformations réversibles mettant en jeu des fluides compressibles au repos et en l'absence de variation d'énergie potentielle.

Un système fermé particulièrement intéressant en thermodynamique est le système fermé déformable constitué d'une masse constante de fluide (par exemple unitaire). Ce système n'échange pas de matière avec l'extérieur, mais il échange de l'énergie sous les deux formes : chaleur et travail contre les forces de pression. C'est en étudiant ce système fermé déformable que l'on déduit les lois fondamentales de la thermodynamique pour la matière (corps purs – monophasiques ou polyphasiques – aussi bien que mélanges).

La relation entre l'enthalpie et l'entropie est également très utile. Pour l'obtenir, nous partons de la définition [1.20] de l'enthalpie sous sa forme intégrale ou différentielle :

$$H = U + PV \text{ ou } \mathrm{d}H = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V + V\mathrm{d}P$$

combinant alors avec l'équation [1.44], on obtient :

$$\boxed{T\mathrm{d}S = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P} \qquad [1.45]$$

Dans un écoulement réversible et adiabatique, d'après la définition [1.43] de l'entropie, $\mathrm{d}s = 0$ et d'après [1.45], la variation d'enthalpie massique du fluide entre la sortie et l'entrée est régie par l'équation :

$$\mathrm{d}h = v\mathrm{d}P \qquad [1.46]$$

Lorsque les variations d'énergies cinétique et potentielle ne sont pas négligeables, on peut utiliser cette relation pour revenir à l'équation [1.31] qui, pour un écoulement adiabatique en régime stationnaire dans un canal, s'écrit sous la forme :

$$\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = h_s - h_e + \Delta\frac{\hat{V}^2}{2} + g\Delta z \qquad [1.47]$$

où $\Delta\frac{1}{2}\hat{V}^2$ et $g\Delta z$ sont les variations d'énergies cinétique et potentielle spécifiques entre la sortie et l'entrée. En tenant compte de [1.46] et en intégrant entre l'entrée et la sortie, on peut réécrire l'équation [1.47] pour obtenir :

$$\boxed{\frac{\dot{W}}{\dot{m}} = \int_e^s v\mathrm{d}P + \Delta\frac{\hat{V}^2}{2} + g\Delta z} \qquad [1.48]$$

La formule [1.48] est très largement utilisée dans les études sur les machines à fluide.

1.4.3 Variation d'entropie dans des systèmes fermés

■ Transformations réversibles

La variation d'entropie d'un système fermé est simplement due aux échanges de chaleur avec l'extérieur. Pour un système échangeant de la

chaleur avec plusieurs sources extérieures de chaleur, la relation [1.43] devient :

$$dS_{rev} = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) = d_e S \qquad [1.49]$$

où $d_e S$ est l'entropie échangée avec l'extérieur provenant des échanges de chaleur.

■ Transformations irréversibles

L'étude des transformations réversibles est importante, néanmoins, il faut reconnaître que la majorité des transformations sont irréversibles.

D'après l'inégalité de Clausius, on peut montrer que l'équation générale de variation d'entropie pour une transformation quelconque (réversible ou irréversible) s'écrit :

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad \text{avec} \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \qquad [1.50]$$

Cette inégalité étant vérifiée quel que soit le chemin parcouru, pour un échange de chaleur avec une source, on a :

$$\boxed{dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} + d_i S = d_e S + d_i S \quad \text{avec} \quad d_i S \geq 0} \qquad [1.51]$$

S'il existe des échanges de chaleur avec plusieurs sources extérieures de chaleur, l'équation [1.51] s'écrit :

$$dS = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} + d_i S = d_e S + d_i S \quad \text{avec} \quad d_i S \geq 0 \qquad [1.52]$$

Dans les relations [1.50] à [1.52], l'égalité vaut pour les transformations réversibles alors que l'inégalité stricte s'applique aux transformations irréversibles. Le terme $d_i S$ introduit précédemment s'appelle la production d'entropie, il est toujours positif ou nul. Notons que pour toute transformation adiabatique $dS \geq 0$. Il est également utile de noter que,

pour une transformation irréversible, dans le diagramme (T, S), l'aire ne représente plus la chaleur échangée à cause de l'existence du terme d_iS.

Système isolé : si le système est isolé, il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur et $\delta Q = 0$, d'après [1.50], on en déduit :

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé va toujours en augmentant. Appliquant cette remarque à l'Univers, on peut affirmer que l'entropie de l'Univers est toujours croissante.

1.4.4 Variation d'entropie dans des systèmes ouverts

Reprenons la même démarche que celle utilisée pour l'étude du premier principe pour un système fermé. Nous utilisons à nouveau les schémas de la figure 1.2 et travaillons sur le système fermé déformable défini plus haut représenté sur la figure 1.11.

Le bilan d'entropie est effectué sur le système fermé défini par la surface de contrôle déformable aux temps t et $t + dt$:

$$\begin{cases} S_{\text{fermé},t} = S_{\text{ouvert},t} + \left|\Delta S_e\right| = S_{\text{ouvert},t} + \Delta S_e & \text{(a)} \\ S_{\text{fermé},(t+dt)} = S_{\text{ouvert},(t+dt)} + \left|\Delta S_s\right| = S_{\text{ouvert},(t+dt)} - \Delta S_s & \text{(b)} \end{cases} \qquad [1.53]$$

où $\left|\Delta S_e\right|$ est l'entropie qui rentre dans le système ouvert via le transfert de masse et $\left|\Delta S_s\right|$ est l'entropie qui sort du système via le transfert de masse. Mais l'entropie transportée par le transfert de matière peut s'exprimer en fonction de cette matière transportée (s, entropie massique et $\dot{m}$, débit de masse) :

$$(\Delta S)_{e,s} = (s\Delta M)_{e,s} = (s\dot{m})_{e,s}\, dt \qquad [1.54]$$

La règle de signe adoptée pour les flux d'entropie est la même que pour les flux de masse ou d'énergie et les variations de volume : on compte positivement ce qui rentre dans le système et négativement ce qui sort du système. Dans ces conditions, $\Delta S_e = \left|\Delta S_e\right|$ et $\Delta S_s = -\left|\Delta S_s\right|$. Les indices e et s renvoient respectivement à entrée ou sortie.

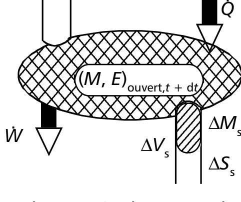


Figure 1.11 – Flux d'entropie dans un volume de contrôle.

Appliquer la relation [1.52] au système fermé déformable conduit à :

$$d_iS = S_{\text{fermé},t+dt} - S_{\text{fermé},t} - \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \qquad [1.55]$$

où d_iS est la production d'entropie dans le système fermé déformable dans l'intervalle de temps dt.

Introduisant $\dot{Q}_i = \frac{\delta Q_i}{dt}$, et tenant compte de [1.53] et [1.55], le bilan entropique peut s'écrire :

$$d_iS = S_{\text{ouvert},t+dt} - S_{\text{ouvert},t} - (\dot{m}s)_s\, dt - (\dot{m}s)_e\, dt - \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} dt \qquad [1.56]$$

Définir $P(S)=\dfrac{\mathrm{d}_iS}{\mathrm{d}t}$ la production d'entropie par unité de temps et noter :

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{S_{\text{ouvert},t+\mathrm{d}t}-S_{\text{ouvert},t}}{\mathrm{d}t}$$

permet d'écrire l'équation [1.56] sous sa nouvelle forme :

$$\boxed{P(S)=\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}-\sum_i\frac{\dot{Q}_i}{T_i}-\sum_{e,s}(\dot{m}s)_{e,s}\geq 0} \qquad [1.57]$$

où $P(S)$ est positif puisque Δ_iS et dt sont positifs. Il est important d'observer que, dans cette évolution de l'entropie, on ne peut considérer que des temps croissants : en terme d'évolution, il est impossible de remonter le temps. C'est ce que Prigogine appelle « la flèche du temps ».
Un point mérite d'être souligné ici, d_iS représente la production d'entropie dans le système fermé déformable. Ce ne sera la production d'entropie dans le système ouvert que si les entropies transportées par le transfert de matière le sont de manières réversibles. Sinon, cette production d'entropie sera la somme d'un terme de production d'entropie dans le système ouvert plus un terme de production d'entropie due au couplage entre le système ouvert et son environnement.
On peut réarranger cette équation pour lui donner une structure similaire à celle du premier principe [1.30] :

$$\boxed{\begin{cases}\underbrace{\dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}}_{\substack{\text{variation}\\\text{d'entropie}}}=\underbrace{\sum_i\dfrac{\dot{Q}_i}{T_i}}_{\substack{\text{variation}\\\text{d'entropie}\\\text{due aux}\\\text{échanges de}\\\text{chaleur}}}+\underbrace{\sum_{e,s}(\dot{m}s)_{e,s}}_{\substack{\text{variation}\\\text{d'entropie}\\\text{convectée}\\\text{par échanges}\\\text{de masse}}}+\underbrace{P(S)}_{\substack{\text{production}\\\text{d'entropie}\\\text{toujours}\\\text{positive}}}\\ P(S)\geq 0\end{cases}} \qquad [1.58]$$

Cette équation de bilan d'entropie ne contient aucun terme mettant en jeu du travail : la seule forme d'énergie intervenant dans le bilan entropique est la chaleur. Bien que les différentes formes d'énergie soient équi-

valentes du point de vue du premier principe, une distinction essentielle apparaît ainsi au niveau du deuxième principe : seuls les échanges de chaleur contribuent directement aux bilans entropiques.

Nous pouvons, comme dans le cas de l'équation bilan [1.30] du premier principe, donner des formes simplifiées très utilisées de l'équation [1.57].

Le cas du régime stationnaire est particulièrement important. Dans ce cas, $\dfrac{dS}{dt} = 0$ et $\dot{m} = \text{cte}$ et, dans le cas de l'écoulement d'un fluide unique en régime stationnaire, [1.57] se réduit à :

$$P(S) = -\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} + \dot{m}\left(s_s - s_e\right) \geq 0 \qquad [1.59]$$

(écoulement d'un fluide en régime stationnaire), où $\dot{m}\, s_s$ et $\dot{m}\, s_e$ représentent les flux sortant et entrant d'entropie avec $\dot{m} = \dot{m}_e = -\dot{m}_s$.

Dans le cas encore plus particulier où l'écoulement est réversible, $P(S)$ s'annule et on obtient :

$$\left(\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}\right)_{\text{rev}} = \dot{m}\left(s_s - s_e\right) \qquad \text{(réversible)} \qquad [1.60]$$

La relation [1.60] rappelle qu'un écoulement adiabatique réversible en régime stationnaire est isentropique.

Le cas du système fermé peut également être obtenu comme cas particulier du système ouvert avec $\dot{m} = \dot{m}_e = -\dot{m}_s = 0$.

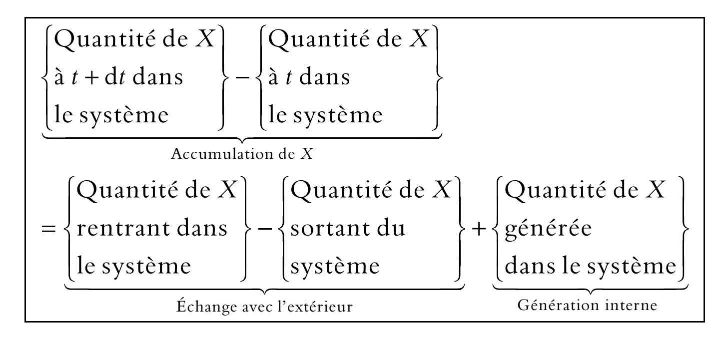
1.4.5 Bilan entropique

Une autre façon d'aborder le problème des systèmes ouverts est d'introduire la notion de bilan d'une grandeur extensive dans un tel système ouvert.

■ Bilan d'une grandeur extensive dans un système ouvert : flux et sources

Soit X une grandeur extensive d'un système ouvert (sa masse, son énergie, son entropie, etc.). L'équation bilan sur la grandeur X entre le temps t et

le temps $t + \mathrm{d}t$ (avec $\mathrm{d}t$ petit) s'obtient en tenant compte de toutes les variations de la grandeur X dans l'intervalle de temps $\mathrm{d}t$: celles dues aux échanges avec l'extérieur ainsi que celles dues à la génération interne :



La somme des deux premiers termes de droite qui donne la différence entre la quantité de X entrant dans le système et la quantité sortant du système représente la quantité de X échangée avec l'extérieur sous forme de flux. Ce n'est autre, par unité de temps, que le débit net de X dans le système que l'on notera $\frac{\mathrm{d}_e X}{\mathrm{d}t}$. Le troisième terme de droite, le terme de génération de X dans le système, représente la source (ou le puits) de X dans le système. Ce terme n'existe pas pour la masse totale ni pour l'énergie car il ne peut pas y avoir de génération spontanée de matière (loi de Lavoisier) ni d'énergie (premier principe de la thermodynamique) ; le terme de génération est donc nul pour ces deux quantités. En revanche, pour d'autres grandeurs extensives, le terme de génération peut être différent de zéro, il peut être positif (source) ou négatif (puits). Dans le cas de l'entropie, nous venons de voir que ce terme ne peut être que positif. Cette équation bilan, sur un intervalle de temps $\mathrm{d}t$, peut s'écrire :

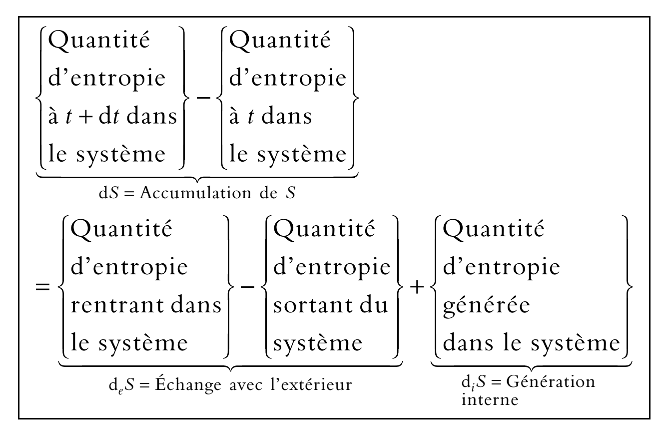
$$\mathrm{d}X = \mathrm{d}_e X + \mathrm{d}_i X$$

où $\mathrm{d}X$ représente la variation de la grandeur X dans le système, $\mathrm{d}_e X$ représente le flux net (différence entre le flux entrant et le flux sortant)

de X dans le système au travers des échanges (matière et énergie) avec l'extérieur et d_iX représente la génération de X dans le système. Pour une grandeur conservative, le terme de génération est nul et le terme d'accumulation est alors simplement égal au flux net de X dans le système.

■ Bilan d'entropie

Appliquons cette démarche à la variation d'entropie :



Mathématiquement, ce bilan conduit à :

$$dS = d_eS + d_iS \qquad d_iS \geq 0 \qquad [1.61]$$

où d_eS est le flux net entropique dû aux échanges avec le milieu extérieur et d_iS est la production d'entropie due aux changements internes du système.

Cette formulation [1.61] contient en elle tout le second principe, comme nous allons le montrer dans les deux cas qui suivent.

□ Bilan d'entropie d'un système fermé

Pour un système complexe échangeant de la température avec plusieurs sources extérieures de chaleur à plusieurs températures, la relation [1.52] conduit à :

$$d_i S = dS - \sum_j \frac{\delta Q_j}{T_j} \quad \text{avec} \quad d_i S \geq 0 \qquad [1.62]$$

où l'on a effectué la somme de toutes les entropies échangées aux différents niveaux de températures.

Pour un système fermé cyclique et monotherme, la relation $d_i S = dS - \dfrac{\delta Q}{T_0}$ conduit à :

$$T_0 \oint d_i S = -\oint \delta Q \Rightarrow \oint \delta Q \leq 0 \quad \text{or} \quad \oint \delta Q + \oint \delta W = 0 \;\Rightarrow \oint \delta W \geq 0$$

Un système fermé cyclique qui n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de chaleur ne peut pas fournir de travail au milieu extérieur ; il ne peut que fournir de la chaleur et recevoir du travail du milieu extérieur. On retrouve bien l'énoncé de Lord Kelvin du second principe.

Ainsi la relation $dS = d_e S + d_i S$ avec $d_i S \geq 0$ contient le second principe.

☐ Bilan d'entropie d'un système ouvert

Dans un système ouvert, le flux d'entropie est la somme du flux d'entropie dû au transfert de chaleur (il n'y a pas de contribution à l'entropie associée aux échanges d'énergie mécanique) et du flux net d'entropie associé au transfert de matière. Comme pour le système fermé, le flux net d'entropie associé aux transferts de chaleur est donné par :

$$d_e^Q S = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}$$

et le flux net d'entropie associé aux transferts de matière est donné par :

$$d_e^m S = \sum_{e,s} (\delta m s)_{e,s}$$

L'équation bilan donne :

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}_e^Q S + \mathrm{d}_e^m S + \mathrm{d}_i S = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} + \sum_{e,s} (\delta m s)_{e,s} + \mathrm{d}_i S \qquad [1.63]$$

Par unité de temps, on réobtient l'équation [1.58] :

$$\begin{cases} \underbrace{\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}}_{\substack{\text{variation} \\ \text{d'entropie}}} = \underbrace{\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}}_{\substack{\text{variation} \\ \text{d'entropie} \\ \text{due aux} \\ \text{échanges de} \\ \text{chaleur}}} + \underbrace{\sum_{e,s} (\dot{m}s)_{e,s}}_{\substack{\text{variation} \\ \text{d'entropie} \\ \text{convectée} \\ \text{par échanges} \\ \text{de masse}}} + \underbrace{P(S)}_{\substack{\text{production} \\ \text{d'entropie} \\ \text{toujours} \\ \text{positive}}} \\ P(S) \geq 0 \end{cases}$$

À partir de la relation $\mathrm{d}S = \mathrm{d}_e S + \mathrm{d}_i S$, on retrouve bien le second principe. À noter que certains auteurs préfèrent parler de génération d'entropie plutôt que de production d'entropie et la notent S_{gen}, mais le concept est le même.

1.4.6 Entropie et désordre

Historiquement, la fonction d'état « Entropie » a été définie au début du XIXe siècle comme nous l'avons introduite plus haut. Avec cette présentation, il faut reconnaître que le sens physique de cette fonction d'état ne saute pas aux yeux. L'interprétation physique n'est venue que plus tard, au milieu du XIXe siècle, grâce aux apports de la mécanique statistique et notamment aux travaux de Boltzmann.

Considérons un système fermé simple dont l'état thermodynamique (énergie interne U, volume V, nombre total de moles des différentes espèces N) soit bien défini. La mécanique statistique nous apprend que, pour obtenir cet état thermodynamique, il n'existe, en général, pas une seule configuration quantique de l'ensemble des molécules comprises dans cet ensemble, mais qu'au contraire, il existe un nombre, grand le plus généralement, de configurations quantiques pouvant mener à ce même état thermodynamique. Ce nombre de configurations est plus ou

moins grand suivant les cas. Or la mécanique statistique est capable d'une part de calculer ce nombre de configurations et d'autre part de le relier à l'entropie par la relation :

$$S = k_B \ln \Omega \qquad [1.64]$$

où Ω est le nombre de configurations et k_B est la constante de Boltzmann. La raison pour laquelle c'est le logarithme qui intervient dans la relation [1.64] peut s'expliquer facilement à partir de l'approche de dénombrement statistique du nombre de configurations d'une part et de la notion de grandeur extensive d'autre part. En effet, l'entropie étant une grandeur extensive, divisons le système total (sans modifier ses propriétés) en deux sous-systèmes A et B. Nous savons que $S = S_A + S_B$. Or, si les nombres de configurations des sous-systèmes A et B sont respectivement Ω_A et Ω_B, le nombre de configurations du système total ne sera pas la somme $\Omega_A + \Omega_B$ mais le produit $\Omega_A \cdot \Omega_B$ (à chaque configuration du sous-système A, on pourra associer Ω_B configurations du sous-système B et il faut donc multiplier). Le logarithme permet de rendre compte de ces propriétés différentes des deux grandeurs.

Ayant introduit cette relation, le lien avec l'ordre et le désordre devient possible. Un système sera d'autant plus ordonné que son nombre de configurations possibles sera faible, le cas limite étant une seule configuration qui conduit à $S = 0$. D'où l'affirmation : l'entropie croissante correspond à un désordre croissant. La remarque faite précédemment que « l'Univers étant un système isolé, son entropie croît » peut être complétée par l'affirmation que le désordre de l'Univers va en croissant inexorablement. À l'opposé, une entropie nulle correspond à un ordre parfait puisque dans ce cas $\Omega = 1$. Nous verrons plus loin que pour les entropies absolues des corps, on prendra comme origine des entropies l'entropie à la température du zéro absolu car on considère qu'à cette température la matière est totalement gelée, ce qui correspond à un ordre total.

L'objectif de cet ouvrage n'est pas de développer la mécanique statistique mais il était nécessaire de mentionner que des développements très importants en mécanique statistique existent. Nous renvoyons le lecteur intéressé vers des ouvrages spécialisés.

1.5 L'exergie

Le premier principe nous a permis de rendre compte de la conservation de l'énergie alors que le second principe nous permet de ne retenir que les transformations autorisées. En combinant ces deux principes, nous allons introduire la notion d'*exergie* qui va permettre d'introduire une notion qualitative et quantitative très importante : celle de qualité de l'énergie (en complément au premier principe qui a introduit la notion de quantité d'énergie). L'exergie intégrera donc d'une part les notions de quantité (premier principe) et de qualité (second principe) de cette énergie.

1.5.1 Système fermé cyclique ditherme

Nous allons d'abord introduire les notions d'exergie et de rendement exergétique pour un système fermé cyclique car c'est beaucoup plus facile que pour un système ouvert. Considérons un système fermé ditherme qui échange de la chaleur avec uniquement deux sources de chaleur ainsi que du travail mécanique avec l'extérieur.

Revenant au système de deux équations des premier et second principes obtenues pour un cycle, on a, pour le système fermé global :

$$\begin{cases} q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}} + w = 0 & \text{[a]} \\ \dfrac{q_{\text{s.c.}}}{T_{\text{s.c.}}} + \dfrac{q_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.f.}}} = -\Delta_i S \leq 0 & \text{[b]} \end{cases} \qquad [1.65]$$

Multiplions l'équation [1.65a] par T_0, où T_0 est la température de « référence ». La température de référence est la température du milieu ambiant, ici nous supposerons qu'elle est égale à la température du rejet thermique. Faire la différence [1.65a] – T_0 [1.65b] conduit à :

$$q_{\text{s.c.}}\left(1-\frac{T_0}{T_{\text{s.c.}}}\right) + q_{\text{s.f.}}\left(1-\frac{T_0}{T_{\text{s.f.}}}\right) + w - T_0\Delta_i S = 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_i S \geq 0 \qquad [1.66]$$

Définissons le facteur de Carnot correspondant à la température T par :

$$\theta = 1 - \frac{T_0}{T} \qquad [1.67]$$

L'équation [1.66] s'écrit :

$$\underbrace{\theta_{s.c.} q_{s.c.}}_{\text{exergie associée à la source chaude}} + \underbrace{\theta_{s.f.} q_{s.f.}}_{\text{exergie associée à la source froide}} + \underbrace{w}_{\text{exergie associée à l'énergie mécanique}} - \underbrace{E_{x.d.}}_{\text{exergie détruite}} = 0 \quad \text{avec} \quad E_{x.d.} \geq 0 \quad [1.68]$$

où $E_{x.d.}$, l'exergie détruite est également appelée l'*anergie* et notée *An*.
On a ainsi introduit trois catégories d'exergie différentes :

– l'exergie correspondant à de la chaleur échangée : cette exergie est égale au produit de la chaleur par le facteur de Carnot;
– l'exergie correspondant à de l'énergie mécanique : elle est égale à cette énergie. Tout se passe comme si le facteur de Carnot était égal à 1 (température de source infinie) : l'énergie mécanique est une énergie « noble », ce que n'est pas la chaleur. La qualité de la chaleur dépend de sa température au travers du facteur de Carnot;
– l'exergie détruite ou anergie.

On remarque que l'écriture de l'équation [1.68] découle simplement du premier principe en affectant aux énergies le facteur de Carnot (en prenant 1 pour l'énergie mécanique) et en ajoutant le terme de destruction d'exergie :

$$\begin{cases} q_{s.c.} + q_{s.f.} + w = 0 \quad 1^{\text{er}} \text{principe} \\ \theta_{s.c.} q_{s.c.} + \theta_{s.f.} q_{s.f.} + w - E_{x.d.} = 0 \quad \text{avec} \quad E_{x.d.} \geq 0 \quad \text{exergie} \end{cases} \quad [1.69]$$

Ayant ainsi défini les exergies échangées, il est alors possible de définir le rendement exergétique, η_{ex} :

$$\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} \quad [1.70]$$

La valeur absolue au numérateur est nécessaire car l'exergie utile est négative, que ce soit pour un cycle moteur ou pour un cycle de réfrigération. Le calcul du rendement exergétique sera présenté plus loin pour les différents cycles et la notion de qualité de l'énergie sera discutée à cette occasion.

1.5.2 Système ouvert en régime stationnaire

Le concept d'exergie est généralement utilisé en régime stationnaire, nous nous contenterons de présenter ce cas. Considérons donc maintenant le cas d'un système ouvert, en régime stationnaire, échangeant de la chaleur avec n sources de chaleur. Les deux premiers principes donnent :

$$\begin{cases} 0 = \sum_i \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s}\left(h + \frac{1}{2}\hat{V}^2 + gz\right)_{e,s} \\ P(S) = -\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{e,s} (\dot{m}s)_{e,s} \quad \text{avec} \quad P(S) \geq 0 \end{cases} \qquad [1.71]$$

Il est possible, comme il a été fait précédemment pour le système fermé cyclique, de combiner les équations bilans du premier et du second principe en multipliant les deux membres de l'équation du second principe par T_0, où T_0 est la température de référence (température du milieu ambiant) :

$$T_0 P(S) = T_0 \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} - \sum_i \frac{T_0}{T_i}\dot{Q}_i - \sum_{e,s} T_0 (\dot{m}s)_{e,s} \geq 0 \qquad [1.72]$$

Après quelques manipulations algébriques, on obtient la puissance mécanique utilisable pour un cycle moteur en régime stationnaire :

$$\underbrace{\dot{E}_w}_{\substack{\text{puissance}\\ \text{mécanique}\\ \text{utilisable}}} = -\dot{W} = \underbrace{\sum_i \theta_i \dot{Q}_i}_{\substack{\text{flux d'exergie}\\ \text{associé aux}\\ \text{transferts de}\\ \text{chaleur}}} + \underbrace{\sum_{e,s} (\dot{m}e_x)_{e,s}}_{\substack{\text{flux d'exergie}\\ \text{associé aux}\\ \text{transferts de}\\ \text{masse}}} - \underbrace{E_{\text{x.d.}}}_{\substack{\text{destruction}\\ \text{d'exergie}}} \qquad [1.73]$$

$$\text{avec} \quad E_{\text{x.d.}} \geq 0$$

où l'on a introduit :

– le facteur de Carnot : $\theta_i = 1 - \dfrac{T_0}{T_i}$;

– l'exergie massique de la matière échangée avec l'extérieur : $e_{x_j} = h_j - T_0 s_j$;

– l'exergie détruite $E_{\text{x.d.}}$.

Comme dans le cas précédent, l'équation du bilan exergétique peut s'obtenir simplement à partir du premier principe en affectant les coefficients de Carnot aux chaleurs, en remplaçant les enthalpies par les exergies et en ajoutant le terme de destruction de l'exergie :

$$\begin{cases} -\dot{W} = \sum_i \dot{Q}_i + \sum_{e,s} (\dot{m}h)_{e,s} & \text{énergie} \\ -\dot{W} = \sum_i \theta_i \dot{Q}_i + \sum_{e,s} (\dot{m}e_x)_{e,s} - E_{\text{x.d.}} \quad \text{avec} \quad E_{\text{x.d.}} & \text{exergie} \end{cases} \qquad [1.74]$$

Comme précédemment, il est alors possible, connaissant le flux utile valorisé dans le procédé, de définir le rendement exergétique, η_{ex} :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} \qquad [1.75]$$

1.5.3 Application à quelques systèmes fermés cycliques

■ Cycle moteur

Dans le cas d'un cycle moteur, l'exergie utile correspond au travail moteur et l'exergie à payer correspond à celle de la chaleur de la source chaude. On obtient :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{-w}{\theta_{\text{s.c.}} q_{\text{s.c.}}} \quad \text{avec} \quad \theta_{\text{s.c.}} = 1 - \frac{T_0}{T_{\text{s.c.}}} \qquad [1.76a]$$

Généralement, on prend la température de la source froide comme température de référence, ce qui donne :

$$\theta_{\text{s.c.}} = 1 - \frac{T_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.c.}}} = \eta_c \quad \text{d'où} \quad \eta_{\text{ex}} = \frac{\eta}{\eta_c} \qquad [1.76b]$$

■ Cycle inverse de réfrigération à compression de vapeur

Dans la mesure où dans un cycle frigorifique l'exergie de la source chaude n'est pas utilisée, on prend comme température de référence cette température de source chaude, si bien que l'équation [1.68] se simplifie pour s'écrire :

$$\theta_{s.f.} q_{s.f.} + w - E_{x.d.} = 0 \qquad [1.77]$$

On en déduit le rendement exergétique :

$$\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{|\theta_{s.f.} q_{s.f.}|}{w} \qquad [1.78]$$

Notons que l'exergie utile est négative puisque $\theta_{s.f.} = 1 - \frac{T_0}{T_{s.f.}}$ $= 1 - \frac{T_{s.c.}}{T_{s.f.}} < 0$ et que $q_{s.f.} > 0$ donc $\theta_{s.f.} q_{s.f.} < 0$ alors que l'exergie à payer est positive. Par ailleurs, d'après la définition du *COP*, $\frac{q_{s.f.}}{w} = COP$, le rendement exergétique s'écrit donc :

$$\boxed{\eta_{ex} = \frac{|\theta_{s.f.} q_{s.f.}|}{w} = |\theta_{s.f.} COP| = \left(1 - \frac{T_{s.c.}}{T_{s.f.}}\right) COP = \frac{COP}{COP_c}} \qquad [1.79]$$

Le rendement exergétique est maintenant égal au rapport du COP au COP de Carnot, c'est le rendement thermodynamique. Ceci est vrai uniquement parce que la température de référence T_0 est égale à la température de la source chaude.

■ Cycle inverse de pompe à chaleur à compression de vapeur

Les équations sont les mêmes mais maintenant, c'est la chaleur à la source chaude qui est utile et c'est l'exergie à la source froide qui est « gratuite ». Nous allons donc supposer que la température de référence

est maintenant égale à la température de la source froide et le bilan exergétique peut s'écrire directement :

$$\boxed{\theta_{s.c.} q_{s.c.} + w - E_{x.d.} = 0} \quad [1.80]$$

L'équation [1.80] ressemble à l'équation [1.77] mais l'exergie utile est maintenant celle correspondant à la chaleur et l'exergie à payer est le travail si bien que le rendement exergétique devient :

$$\boxed{\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{|\theta_{s.c.} q_{s.c.}|}{w}} \quad [1.81]$$

Cette fois encore l'exergie utile est négative, mais pour des raisons différentes, puisque maintenant $\theta_{s.c.} = 1 - \dfrac{T_0}{T_{s.c.}} = 1 - \dfrac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}} > 0$ alors que $q_{s.c.} < 0$, mais le produit est toujours négatif alors que l'exergie à payer est toujours positive. Par ailleurs, d'après la définition du COA, $\dfrac{|q_{s.c.}|}{w} = COA$, le rendement exergétique s'écrit donc :

$$\boxed{\eta_{ex} = \frac{|\theta_{s.c.} q_{s.c.}|}{w} = |\theta_{s.c.} COA| = \left(1 - \frac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}}\right) COA = \frac{COA}{COA_C}} \quad [1.82]$$

Le rendement exergétique est maintenant égal au rapport du COA au COA de Carnot.

2 • RELATIONS FONDAMENTALES

Dans le premier chapitre, les deux premiers principes nous ont permis d'introduire deux fonctions d'état essentielles : l'énergie et l'entropie. À partir de ces grandeurs extensives, les thermodynamiciens ont développé une approche de physique mathématique pour en déduire des propriétés remarquables, qui seront brièvement résumées dans ce chapitre. L'obtention de ces relations a été basée sur l'affirmation que ces fonctions d'état avaient, de par leur nature, des propriétés spécifiques (d'homogénéité notamment) qui peuvent se traduire en propriétés mathématiques. La démarche et les résultats essentiels pour la suite de cet ouvrage seront évoqués ici.

2.1 Équations de Gibbs et Gibbs-Duhem

2.1.1 Équation de Gibbs

Considérons un système ouvert en contact avec le milieu extérieur, ce système est en contact thermique avec le milieu extérieur et son volume est contraint par la pression extérieure, il peut échanger du travail avec l'extérieur via les forces de pression. Ce système est de plus composé d'espèces dont chacune est libre d'accès à un réservoir de masse qui lui est spécifique. Nous nous intéressons aux conditions d'équilibre de ce système :

– sa température est la température T_0 du milieu extérieur ;

– sa pression totale est également celle du milieu extérieur ;

– sa composition est régie par l'équilibre avec les réservoirs extérieurs de matière.

Nous allons appliquer à ce système ouvert les deux premiers principes de la thermodynamique sous leur forme générale [1.30] et [1.57] et allons suivre une démarche voisine de celle suivie pour l'introduction de l'exergie :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \sum_i \dot{Q}_i + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}\left(h + \dfrac{1}{2}\hat{V}^2 + gz\right)_{e,s} \\ P(S) = \dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} - \sum_i \dfrac{\dot{Q}_i}{T_i} - \sum_{e,s} (\dot{m}s)_{e,s} \quad \text{avec} \quad P(S) \geq 0 \end{cases}$$

néanmoins l'écriture va différer car nous allons considérer les variations sur un temps dt. De plus, nous allons limiter notre analyse à un système simple, c'est-à-dire que l'énergie cinétique macroscopique et les énergies potentielles sont constantes. Ceci nous amène à ne considérer que la contribution de l'énergie interne U. Jusqu'à présent, les sommations dans les équations des deux premiers principes étaient présentées sur toutes les entrées-sorties de matière existant dans le système. Dans ce chapitre, la sommation s'effectue sur toutes les espèces chimiques présentes dans le système : la somme des flux de matière est bien sûr la même dans les deux cas. Les équations des premier et second principes pour un temps dt deviennent :

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = \delta Q + \delta W + \sum_i h_i \mathrm{d}m_i \\ \mathrm{d}_i S = \mathrm{d}S - \dfrac{\delta Q}{T_0} - \sum_i s_i \mathrm{d}m_i \quad \text{avec } \mathrm{d}_i S > 0 \end{cases} \qquad [2.1]$$

La règle de signe reste la même pour les flux de matière : dm_i positif correspond à une augmentation de masse du composant i dans le système. Nous avons tenu compte qu'il n'existe plus qu'un niveau de température puisque le système est à la température T_0. Multiplier l'équation du second principe par T_0 et combiner les deux équations des deux principes pour éliminer δQ donne :

$$dU = T_0 dS + \delta W + \sum_i \left(h_i - T_0 s_i\right) dm_i - T_0 d_i S \quad [2.2]$$

L'équation [2.2] permet de tenir compte de la génération d'entropie due à des irréversibilités. De plus, nous allons tenir compte du fait que le travail, supposé réversible, résulte du seul travail des forces extérieures de pression, dans ce cas [2.2] devient moins générale et se simplifie pour s'écrire :

$$dU = T_0 dS - P_0 dV + \sum_i \left(h_i - T_0 s_i\right) dm_i - T_0 d_i S \quad [2.3]$$

Dans cette expression [2.3], P_0 correspond à la pression du milieu extérieur, V est le volume total du système et les grandeurs h_i et s_i correspondent à des grandeurs massiques si les masses dm_i sont exprimées en unité de masse (kg). Nous allons maintenant utiliser des grandeurs molaires et introduire le potentiel chimique défini par :

$$\mu_i = M_i \left(h_i - T s_i\right) \quad [2.4]$$

En introduisant les nombres de moles $dm_i = M_i dn_i$ où M_i est la masse molaire de l'espèce chimique i et en tenant compte de [2.4], [2.3] devient :

$$dU = T_0 dS - P_0 dV + \sum_i \mu_i^0 dn_i - T_0\, d_i S \quad [2.5]$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique à la température T_0 du système. Considérant maintenant un système ouvert, comprenant n espèces, en contact avec son environnement, l'équation générale régissant ses déplacements autour de l'équilibre est donc l'équation [2.5] dans laquelle nous allons supprimer les indices 0 pour le milieu extérieur puisque nous supposons que le système a la température et la pression totale du milieu extérieur. Nous obtenons donc l'équation de base :

$$\boxed{dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i - T d_i S} \quad [2.6]$$

Si le système est en équilibre avec le milieu extérieur, les échanges s'effectuent de manière réversible si bien que $d_iS = 0$ et l'équation [2.6] se réduit à :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \quad [2.7]$$

Cette équation va jouer un rôle fondamental dans la suite de ce manuscrit, il est important de bien cerner le sens physique de l'équation de Gibbs pour ne pas l'appliquer dans des conditions dans lesquelles elle n'est pas applicable. D'abord, cette équation, valable pour de petites variations réversibles autour d'un point d'équilibre, contient les informations des deux premiers principes de la thermodynamique. De plus, elle stipule que la variation d'énergie dU du système (nous négligeons les variations d'énergies cinétique et potentielle) est due à la quantité de chaleur reçue de façon réversible par le système ($TdS = \delta Q_{rev}$) plus la quantité de travail fourni par le système de façon réversible contre les forces de pression ($\delta W_{rev} = -PdV$) plus l'énergie chimique reçue par le système (associée au transfert de matière). Il est important de réaliser :

– que les seules énergies prises en compte dans ce bilan sont la chaleur, le travail associé aux forces de pression, l'énergie chimique ; si l'on a un système complexe mettant en œuvre d'autres formes d'énergie, il faut ajouter des termes à l'équation [2.7] ;
– que ces énergies sont échangées dans des conditions d'équilibre en l'absence de toute irréversibilité. Si les échanges sont irréversibles, il faut utiliser l'équation [2.6].

Plusieurs cas particuliers de l'équation de Gibbs sont importants. Pour un système fermé de composition fixe, on retrouve :

$$dU = TdS - PdV$$

Pour un système fermé de composition variable, il faut tenir compte de la loi de conservation de la masse dans le volume fermé.

2.1.2 Règle de phase de Gibbs

L'équation de Gibbs [2.7] relie l'énergie interne aux variations de grandeurs extensives :

– l'entropie totale du système,

– le volume total du système,

– et le nombre total de moles de chaque espèce dans le système.

Toutes ces grandeurs extensives dépendent de la masse totale du système par opposition à la pression et à la température qui sont des grandeurs intensives qui ne dépendent pas de la masse du système. Or, la règle de phase de Gibbs nous dit que la variance intensive d'un système thermodynamique est égale à :

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = C + 2 - \Phi \qquad [2.8]$$

où C est le nombre de constituants, Φ est le nombre de phases et la variance $\mathcal{V}$ représente le nombre de variables nécessaires pour décrire l'état intensif d'un système. Pour décrire l'état extensif d'un système, il faut ajouter une variable par phase, c'est-à-dire que la variance extensive s'écrit :

$$\mathcal{V}_{\text{ext}} = C + 2 \qquad [2.9]$$

2.1.3 Identité d'Euler

La variance extensive d'un système étant égale à $C + 2$, on peut choisir comme variables les C variables correspondant aux nombres de moles de chaque constituant plus l'entropie et le volume, ce qui donne bien $C + 2$ variables. Nous allons maintenant nous intéresser à la forme de la fonction énergie interne $U(S, V, n_i)$ et pour cela nous allons utiliser les deux points suivants.

1. Le fait que dU est une différentielle totale, ce qui entraîne que :

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} \mathrm{d}V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j,j\neq i}} \mathrm{d}n_i \qquad [2.10]$$

Soit par identification avec la relation de Gibbs :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -P; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j,j\neq i}} = \mu_i \quad [2.11]$$

La notation $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j,j\neq i}}$ signifie que la dérivée partielle est effectuée en gardant constants V, S et tous les n_j à l'exception de n_i.

2. Le fait que U, grandeur extensive, est une fonction homogène de degré 1. En effet, si le système est reproduit à l'identique un certain nombre de fois à partir du système d'origine, les propriétés extensives du système final sont celles du système initial multipliées par le facteur de reproduction. En termes mathématiques, cela revient à écrire :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i) \quad [2.12]$$

Appliquant maintenant l'identité d'Euler d'une fonction homogène de degré m :

$$x\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial x} + y\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial y} + z\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial z} = mf(x,y,z) \quad [2.12a]$$

à la fonction d'état U qui est une fonction homogène de degré 1 des variables U, S et n_i, on obtient :

$$U(S,V,n_i) = S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} + V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} + \sum_i n_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j,j\neq i}} \quad [2.13]$$

2.1.4 Équation de Gibbs-Duhem

Introduire les relations [2.11] dans [2.13] conduit à :

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad [2.14]$$

L'équation de Gibbs [2.7] qui contient l'information des deux premiers principes de la thermodynamique peut être combinée avec la différentielle de l'équation [2.14] :

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

ce qui conduit à l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\boxed{SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \qquad [2.15]$$

Cette équation se distingue fondamentalement de l'équation de Gibbs [2.7] dans la mesure où, dans l'équation de Gibbs, toutes les variables sont extensives alors que dans cette équation [2.15], toutes les variables sont intensives.

2.2 Les quatre fonctions d'état

2.2.1 Les quatre fonctions d'état : *U*, *H*, *F* et *G*

Jusqu'à présent, nous avons utilisé les trois fonctions d'état : U, H et S. Nous avons également introduit les grandeurs massiques (par unité de masse) u, h et s ainsi que le potentiel chimique qui est une grandeur molaire $\mu = M(h - Ts)$. Deux autres fonctions d'état sont également très largement utilisées :

1. L'énergie libre (ou fonction de Helmotz) définie par :

$$F = U - TS = -PV + \sum_i n_i \mu_i \qquad [2.16]$$

où nous avons tenu compte de la relation [2.14]. La différentielle de cette équation combinée à l'équation de Gibbs [2.7] donne :

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad [2.17]$$

2. L'enthalpie libre G (ou fonction de Gibbs) définie par :

$$G = H - TS = \sum_i n_i \mu_i \qquad [2.18]$$

la différentielle dG couplée à la formule de Gibbs-Duhem [2.15] donne :

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \qquad [2.19]$$

Nous avons ainsi défini quatre fonctions d'état thermodynamique : $U(S, V, n_i)$; $H(S, P, n_i)$; $F(T, V, n_i)$ et $G(T, P, n_i)$. La définition de l'enthalpie combinée à la relation [2.14] donne :

$$H = U + PV = TS + \sum_i n_i \mu_i \qquad [2.20]$$

Compte tenu de l'équation de Gibbs, ces quatre fonctions et leurs différentielles s'écrivent :

$$\begin{cases} U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \\ H = TS + \sum_i \mu_i n_i \\ F = -PV + \sum_i \mu_i n_i \\ G = \sum_i \mu_i n_i \end{cases} \qquad [2.21]$$

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i \end{cases} \qquad [2.22]$$

2.2.2 Conditions d'équilibre

Les quatre différentielles des fonctions U, H, F et G ont été écrites pour des transformations réversibles [2.22]. On peut également déduire ces variations différentielles pour des transformations irréversibles; dans ce cas, il faut tenir compte du terme de production d'entropie et le système d'équations [2.22] s'écrit :

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \mathrm{d}n_i - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{n} \mu_i \mathrm{d}n_i - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \sum_{i} \mu_i \mathrm{d}n_i - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \sum_{i} \mu_i \mathrm{d}n_i - T\mathrm{d}_i S \end{cases} \qquad [2.23]$$

Ces équations différentielles sont utilisées pour déterminer les conditions d'équilibre de systèmes sous contraintes. Nous allons présenter la démarche uniquement dans le cas de systèmes fermés à un seul constituant. Pour un tel système fermé, les différentielles se réduisent à :

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}_i S \\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P - T\mathrm{d}_i S \end{cases} \qquad [2.24]$$

Pour trouver les conditions d'équilibre d'un système fermé sous contrainte de température et de pression imposées par l'environnement, nous allons effectuer un raisonnement par l'absurde. Considérons la fonction enthalpie libre G de ce système. Supposons que le système se trouve dans un état dans lequel cette fonction G est à un minimum ($G = G_0$) : tout autre état possède une valeur de la fonction G supérieure à cette valeur G_0. Faisons alors subir au système une petite évolution à

température et pression imposées autour de cet état. Dans la mesure où $\mathrm{d}T = \mathrm{d}P = 0$, on obtient :

$$\mathrm{d}G = -T\mathrm{d}_i S \quad \text{avec} \quad \mathrm{d}_i S \geq 0 \Rightarrow \mathrm{d}G \leq 0 \qquad [2.25]$$

Or, l'état correspond à G minimum si bien que tout autre état conduit à $\mathrm{d}G \geq 0$, l'évolution conduisant à $\mathrm{d}G \leq 0$ est donc physiquement interdite. Or cette évolution était une évolution quelconque. Toute évolution du système est physiquement interdite et le système se trouve donc dans un état d'équilibre stable. Conclusion : la condition d'équilibre pour un tel système fermé à T et P constantes est G minimum soit $\mathrm{d}G = 0$.

Ce même raisonnement présenté pour un système fermé peut être étendu pour un système ouvert et la conclusion serait la même : dans des conditions de température et pression imposées, les états d'équilibre d'un système correspondent à des états où l'enthalpie libre G est minimale soit $\mathrm{d}G = 0$.

Un raisonnement analogue peut être tenu pour des systèmes sous d'autres contraintes : par exemple à température et volume imposés, on utilise la fonction énergie libre F pour trouver les états d'équilibre.

2.3 Relations de Maxwell

2.3.1 Relations de Maxwell

Les quatre fonctions introduites précédemment sont des fonctions d'état ayant chacune un sens physique bien précis. D'après leurs propriétés physiques, on sait qu'elles sont continues et dérivables. Leurs dérivées sont également généralement continues et dérivables. Lorsque leurs dérivées sont discontinues, on le verra plus loin dans l'étude des propriétés de la matière, cela correspond à un phénomène physique important, par exemple un changement de phase.

Par ailleurs, compte tenu que les différentielles de ces fonctions sont des différentielles totales, étendant la démarche entreprise avec la différentielle de l'énergie interne dans les équations [2.11 et 2.12] à partir de la relation de Gibbs, toutes les dérivées premières de ces quatre fonctions

correspondent, d'après le système [2.22], à l'une des variables suivantes : T, P, V ou μ_i. Suite à cette constatation, la démarche de physique mathématique de Maxwell a consisté à poursuivre l'étude des dérivées à l'ordre supérieur en utilisant la propriété de l'égalité des dérivées secondes croisées, à savoir que, si, pour une fonction z dépendant de deux variables x et y définie et dérivable, on a :

$$dz = A(x,y)\,dx + B(x,y)\,dy \qquad [2.26]$$

alors on peut affirmer que dz est une différentielle totale et on en déduit que :

$$A(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad B(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \qquad [2.27]$$

Pour les dérivées secondes croisées, on a les relations suivantes :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x \qquad [2.28]$$

que l'on écrit sous la forme plus concise :

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \qquad [2.29]$$

Appliquant cette démarche à chacune des différentielles du système [2.22], Maxwell a obtenu les relations suivantes pour chacune des quatre fonctions pour un système ouvert :

Énergie interne

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

Enthalpie

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n_i} \\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,n_{j,j\neq i}} \\ -\left(\dfrac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n_{j,j\neq i}} \end{cases} \quad [2.30] \qquad \begin{cases} \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n_i} = \left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n_i} \\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,P} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{P,n_{j,j\neq i}} \\ \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S,P} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{S,n_{j,j\neq i}} \end{cases} \quad [2.31]$$

puis appliquons cette égalité à l'énergie libre de Helmotz et à l'enthalpie libre de Gibbs :

Énergie libre de Helmotz — Enthalpie libre de Gibbs

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}n \qquad \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu \mathrm{d}n$$

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n_i} \\ \left(\dfrac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n_{j,j\neq i}} \\ -\left(\dfrac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{T,n_{j,j\neq i}} \end{cases} \quad [2.32] \qquad \begin{cases} -\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} \\ -\left(\dfrac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_{j,j\neq i}} \\ \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\dfrac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} \end{cases} \quad [2.33]$$

Pour un système fermé à un seul constituant (cas d'une masse donnée de corps pur, échangeant réversiblement de la chaleur et du travail sous forme de travail contre les forces de pression, et considérée comme un système fermé déformable), nous n'avons plus que quatre relations :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V \ \text{(a)} \quad \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V \ \text{(c)} \\ \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_P \ \text{(b)} \quad -\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P \ \text{(d)} \end{cases} \quad [2.34]$$

Ces propriétés mathématiques ont été utilisées pour introduire quelques relations thermodynamiques remarquables. En fait, ces relations dont certaines, parmi les plus utiles, vont être présentées maintenant, ont été utilisées pour en déduire des relations concernant les propriétés thermodynamiques de la matière. Pour cela, la matière est assimilée à un système fermé déformable. Nous considérerons d'abord le cas des corps purs (ou des corps de composition fixe) puis le cas des systèmes de composition variable.

2.3.2 Quelques relations pour les corps purs monophasiques

En ce qui concerne les corps purs monophasiques, la règle de phase de Gibbs nous dit que la variance intensive est égale à $V = C + 2 - \Phi = 2$ car $C = \Phi = 1$. La variance extensive quant à elle est égale à 3. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'état intensif si bien que les fonctions d'état seront divariantes. Le choix des variables est grand : T, P, v, s, h, etc.

■ Capacités thermiques, coefficients de dilation et de compressibilité

Les relations de Maxwell vont permettre d'établir des relations entre différentes propriétés des corps purs. Nous avons déjà introduit dans le premier chapitre les capacités thermiques de systèmes fermés. Rappelons que la capacité thermique massique, définie comme le rapport entre la quantité de chaleur et la variation de température :

$$C = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\mathrm{d}T}$$

dépend de la transformation dans la mesure où la chaleur n'est pas une fonction d'état. C'est la raison pour laquelle on définit généralement la capacité thermique massique à volume constant C_v et la capacité thermique massique à pression constante C_p.

Pour une transformation réversible à volume constant, le travail contre les forces extérieures de pression est nul donc $\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$ se réduit à $(\mathrm{d}U)_v = \delta Q$ et on a :

$$(\mathrm{d}U)_V = (T\mathrm{d}S)_V \, ; \, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow C_v = \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\mathrm{d}T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \qquad [2.35]$$

Faisant de même à partir de la variation d'enthalpie qui donne la chaleur échangée à pression constante, nous obtenons :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \qquad [2.36]$$

On voit l'importance que revêtent les deux capacités thermiques massiques (grandeurs mesurables expérimentalement à partir d'un calorimètre) car leurs mesures expérimentales permettent d'avoir accès aux différentielles de l'entropie, ce qui permet de calculer l'entropie (grandeur non mesurable directement expérimentalement).
Les coefficients de dilatation thermique β ainsi que ceux de la compressibilité isotherme χ_T et de la compressibilité isentropique χ_S sont définis par :

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad [2.37]$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \text{ et } \chi_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \qquad [2.38]$$

La différentielle de l'entropie peut s'écrire d'après [2.35] et [2.34c] :

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \Rightarrow \mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad [2.39]$$

Diviser l'équation [2.39] par $\mathrm{d}T$ à pression constante donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Mais $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$, si bien que l'on obtient une relation entre C_P et C_V:

$$\boxed{C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \text{ ou } \boxed{c_P = c_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P} \qquad [2.40]$$

Variations de l'entropie

Pour déduire $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ du coefficient de dilatation et de la compressibilité isotherme grâce à une relation de Maxwell, nous allons utiliser une relation entre dérivées partielles. Considérons une fonction dérivable $z(x, y)$. Ses dérivées sont reliées par les deux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1 \qquad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Ces relations appliquées à la fonction $V(P, T)$ conduisent à :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\chi_T} \qquad [2.41]$$

ce qui nous permet d'écrire [2.39] sous la forme :

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{\beta}{\chi_T}\mathrm{d}V \qquad [2.42]$$

Exploitant de même les deux relations $S(T, P)$ et $S(P, V)$, on obtient :

$$\begin{cases} \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}P = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T - \beta V \mathrm{d}P \\ \mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \mathrm{d}V = \frac{C_V}{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\mathrm{d}P + \frac{C_P}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}\mathrm{d}V = \frac{C_v\chi_T}{\beta T}\mathrm{d}P + \frac{C_P}{\beta T V}\mathrm{d}V \end{cases} \qquad [2.43]$$

En introduisant les grandeurs massiques, on transforme [2.42 et 2.43] et on obtient :

$$\begin{cases} ds = \dfrac{c_v}{T}dT + \dfrac{\beta}{\chi_T}dv \quad (a) \\ ds = \dfrac{c_P}{T}dT - \beta v dP \quad (b) \\ ds = \dfrac{c_v\chi_T}{\beta T}dP + \dfrac{c_p}{\beta T}\dfrac{dv}{v} \quad (c) \end{cases} \qquad [2.44]$$

où c_P et c_v sont les capacités thermiques massiques.

Une manipulation algébrique des équations précédentes permet d'obtenir une relation entre les coefficients de compressibilité et de dilatation thermique :

$$\chi_T = \chi_S + \frac{Tv\beta^2}{c_P} \qquad [2.45]$$

■ Compression (détente) isentropique

Nous allons maintenant utiliser les relations de variation de l'entropie pour calculer l'évolution d'un fluide suite à une compression (ou détente) isentropique dans un volume fermé.

Appliquons d'abord la relation [2.44c] pour avoir les variations de volume et pression, on obtient :

$$ds = 0 = \frac{c_v\chi_T}{\beta T}dP + \frac{c_P}{\beta T v}dv \qquad [2.46]$$

et, en éliminant βT et en divisant par $c_v\chi_T P$:

$$\frac{dP}{P} + \frac{c_P}{c_v\chi_T P}\frac{dv}{v} = 0 \qquad [2.47]$$

Coefficient de compression (détente) isentropique

Il est commode d'introduire l'exposant de détente isentropique, k :

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + k\frac{\mathrm{d}v}{v} = 0 \qquad [2.48]$$

avec :

$$k = \frac{c_p}{c_v \chi_T P} = -\frac{c_p v}{c_v P}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \qquad [2.49]$$

ce qui permet d'écrire après intégration :

$$\boxed{Pv^k = \text{constante}} \qquad [2.50]$$

Durant une détente isentropique infinitésimale, P et v sont reliés par la relation [2.48]. La valeur de k est connue grâce à [2.49] si l'équation d'état du fluide est connue. Notons que, pour obtenir l'équation [2.49], il a fallu diviser par χ_T; or, pour un fluide incompressible, $\chi_T = 0$ et la relation [2.49] n'est donc pas valable dans ce cas. Pour un fluide incompressible satisfaisant la relation $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$, on verra qu'une transformation isentropique réversible est une transformation isotherme.

Une autre façon de calculer k est d'utiliser les relations de Maxwell [2.34c] et [2.34d] pour transformer :

$$\mathrm{d}s = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_V \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P \mathrm{d}v \quad \text{en} \quad \mathrm{d}s = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s \mathrm{d}v$$

et l'on obtient une autre expression pour le même coefficient k :

$$k = -\frac{v}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s \qquad [2.51]$$

■ Variation de température au cours d'une compression (détente) isentropique

Appliquant la relation [2.44b], on détermine la variation de température au cours de la compression (ou détente) :

$$ds = 0 = \frac{c_P}{T}dT - \beta v dP$$

On obtient facilement :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P}\beta v \qquad [2.52]$$

Cette formule [2.52] sera utilisée dans le chapitre 3, notamment pour calculer la variation de température d'un gaz ou d'un liquide lors d'une compression isentropique.

■ Variations de l'enthalpie

L'enthalpie étant une fonction d'état différentiable, on peut écrire :

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad [2.53]$$

Par ailleurs, la relation $dh = Tds + vdP$, que l'on divise par dP dans une transformation à température constante, conduit à :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \qquad [2.54]$$

qui, en tenant compte de la relation de Maxwell [2.34d] se transforme en :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad [2.55]$$

L'équation [2.53] peut alors s'écrire :

$$\boxed{dh = c_P dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]dP} \qquad [2.56]$$

Cette relation [2.56], combinée à la relation $dh = Tds + vdP$, est essentielle pour calculer les variations d'enthalpie de la matière dans les transformations élémentaires. C'est ainsi que pour les transformations élémentaires particulières, on obtient les relations suivantes :

a) Transformation isobare :

$$dh_P = c_P dT_P \qquad [2.57]$$

b) Transformation isotherme :

$$dh_T = \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]dP_T \qquad [2.58]$$

c) Transformation isentropique :

$$\boxed{dh_s = vdP}$$

d) Transformation isenthalpique :

De l'équation [2.56], on déduit l'évolution à enthalpie constante :

$$dh = 0 = c_P dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]dP = c_P\left[dT + \frac{v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{c_P}dP\right] \qquad [2.59]$$

qui donne la variation de température en fonction de la pression pour une transformation isenthalpique. Cette équation n'est évidemment valable que si les conditions dans lesquelles elle a été construite sont satisfaites (variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables).

On obtient ainsi le coefficient de Joule-Thomson qui donne la variation de température en fonction de la variation de pression pour une détente isenthalpique :

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -\frac{1}{c_P}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] \qquad [2.60]$$

■ Variations de l'énergie interne

Précédemment, les propriétés de l'énergie interne ont été obtenues en exprimant cette énergie interne en fonction des variables extensives que sont le volume et l'entropie. On peut également exprimer l'énergie interne en fonction de la température et du volume, $u(T, v)$, ce qui conduit à d'autres dérivées partielles :

$$\mathrm{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \mathrm{d}v \qquad [2.61]$$

Une démarche analogue à celle suivie pour l'enthalpie va être suivie pour l'énergie interne. C'est ainsi que la relation $\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - P\mathrm{d}v$ est divisée par $\mathrm{d}v$ et que, dans une transformation à température constante, elle conduit à :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P \qquad [2.62]$$

La définition de c_v et la relation de Maxwell [2.34c] conduisent à :

$$\mathrm{d}u = c_v\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right]\mathrm{d}v \qquad [2.63]$$

Pour une transformation à volume constant, nous avons :

$$\mathrm{d}u_v = c_v\mathrm{d}T_v \qquad [2.64]$$

Pour une transformation isotherme :

$$du_T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv_T \qquad [2.65]$$

Variation du potentiel chimique

De la définition du potentiel chimique [2.4] et de la relation $dh = Tds + vdP$, on déduit :

$$d\mu = M\left(vdP - Tds\right) = \overline{v}dP - Td\overline{s} \qquad [2.66]$$

où $\overline{v}$ et $\overline{s}$ sont les grandeurs molaires.

2.4 Mélanges de fluides

2.4.1 Règle de phase de Gibbs

Considérons un mélange monophasique de fluides (gaz ou liquide) comportant C constituants. D'après la règle de phase de Gibbs, la variance pour décrire l'état intensif est :

$$V = C + 2 - \Phi$$

Mélange binaire

Dans ce cas, $C = 2$ et la variance dépend, comme dans le cas du corps pur, du nombre de phases en présence. Pour un mélange binaire monophasique, $\Phi = 1$ et $V = 3$, et l'équilibre est trivariant. C'est ainsi que pour un gaz, le volume massique dépend non seulement de P et T mais également de la composition y de la phase gazeuse $v = f(P, T, y)$. Si l'on veut connaître le volume total d'un système gazeux, il faut connaître de plus une grandeur extensive : la masse (ou le nombre de moles) du système.

Pour l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire, $\Phi = 2$ et $V = 2$, et l'équilibre est bivariant. La pression d'équilibre est une fonction non seulement de la température mais également de la composition $P(T, x)$. Pour connaître l'état extensif d'un système, il faut de plus connaître deux

grandeurs extensives : la masse (ou le nombre de moles) de chaque phase.

Pour l'équilibre à trois phases (solide, liquide, vapeur), $\Phi = 3$ et $V = 1$, et l'équilibre est maintenant monovariant; il existe une ligne de points triples. Pour connaître l'état extensif d'un mélange binaire à un point triple, il faut de plus connaître trois grandeurs extensives : la masse (ou le nombre de moles) de chacune des trois phases.

Autres mélanges

Pour des mélanges à plus de deux constituants, les variances sont plus élevées mais la démarche reste la même.

Une fonction d'état extensive a besoin de $C + 2 - \Phi$ variables pour décrire son état intensif et de $C + 2$ variables pour décrire son état extensif. Il est possible, par exemple, de prendre la température et la pression plus les C nombres de moles comme variables pour décrire l'état.

2.4.2 Grandeurs molaires partielles

Considérons une fonction d'état extensive, $Z(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_C)$ d'un mélange à C constituants. Pour les corps purs, constituants du mélange, les fonctions d'état sont $Z_i(P, T)$. La fonction d'état peut être, par exemple, le volume ou l'enthalpie, etc. Il serait particulièrement agréable que la grandeur Z puisse s'exprimer sous la forme :

$$Z(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_C) = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{Z}_i \qquad [2.67]$$

où $\bar{Z}_i$ est la valeur molaire de la grandeur Z_i. Malheureusement, cette relation est incorrecte, la démarche consiste à rechercher une formulation se rapprochant de la relation [2.67].

Pour parvenir à une telle relation, on introduit la différentielle de Z :

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j,j\neq i}} \mathrm{d}n_i \quad [2.68]$$

et on définit la grandeur molaire partielle de Z par rapport au i-ème constituant :

$$\bar{z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j,j\neq i}} \qquad [2.69]$$

Comme Z est une grandeur extensive, cela signifie que Z est une fonction homogène de degré 1 par rapport aux C variables n_i. Appliquant l'identité d'Euler [2.12a], à T et P constantes, conduit à :

$$Z = \sum_{i=1}^{C} n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j,j\neq i}} = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{z}_i \quad (T \text{ et } P \text{ constantes}) \qquad [2.70]$$

On a donc la forme souhaitée dans la relation [2.67] mais en utilisant les grandeurs molaires partielles en lieu et place des grandeurs molaires. Ces grandeurs molaires partielles sont mesurables expérimentalement, si bien que des bases de données existent sous forme de tables donnant ces grandeurs molaires partielles pour différents mélanges.

Solution idéale

Une solution idéale est une solution dans laquelle les grandeurs molaires partielles sont égales aux grandeurs molaires du corps pur correspondant. Physiquement, cela signifie que le mélange n'introduit pas de réaction supplémentaire. Dans ce cas, on a très simplement, à T et P constantes :

$$Z = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{z}_i = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{Z}_i \quad (\text{solution idéale}) \qquad [2.71]$$

Grandeurs d'excès

On définit les grandeurs d'excès comme la mesure de la différence entre la valeur que l'on obtiendrait si la solution était idéale et la valeur réelle :

$$Z_{\text{ex}} = \sum_{i=1}^{C} n_i (\bar{Z}_i - \bar{z}_i) \qquad [2.72]$$

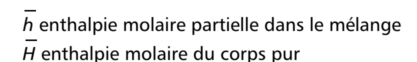
Par exemple, si l'on prend l'enthalpie comme grandeur, on définit l'enthalpie molaire partielle :

$$H = \sum_i n_i \overline{h}_i \quad \text{avec} \quad \overline{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j,j \neq i}} \qquad [2.73]$$

En divisant par le nombre total de moles, on obtient l'enthalpie molaire $\overline{H}$ du mélange :

$$\overline{H} = \frac{H}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \overline{h}_i \qquad [2.74]$$

Si la solution n'est pas idéale, $\overline{h}_i$ est différent de l'enthalpie molaire, $\overline{H}_i$, du constituant i seul dans les mêmes conditions de température et de volume.



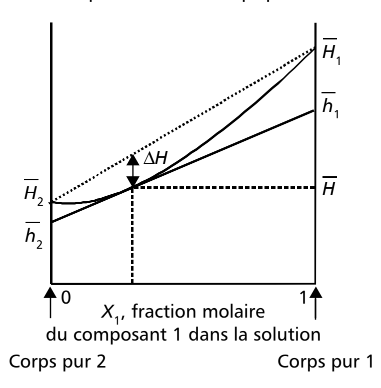


Figure 2.1 – Différence entre grandeurs molaires d'un fluide pur et grandeurs molaires partielles d'un mélange. Illustration sur l'enthalpie.

L'enthalpie molaire correspondant à la solution idéale, $\bar{H}_{\text{id}}$, l'enthalpie molaire de la solution réelle, $\bar{H}$, et l'enthalpie d'excès, $\bar{H}_{\text{ex}}$, ou enthalpie de mélange sont données respectivement par :

$$\begin{cases} \bar{H}_{\text{id}} = x_1 \bar{H}_1 + (1 - x_1)\bar{H}_2 & \text{solution idéale} \\ \bar{H} = x_1 \bar{h}_1 + (1 - x_1)\bar{h}_2 & \text{solution réelle} \\ \bar{H}_{\text{ex}} = x_1(\bar{H}_1 - \bar{h}_1) + (1 - x_1)(\bar{H}_2 - \bar{h}_2) & \text{valeur d'excès} \end{cases} \quad [2.75]$$

Sur la figure 2.1, on a représenté les variations de l'enthalpie pour la solution idéale (segment de droite en pointillés) ainsi que pour la solution réelle (arc en trait plein) pour un mélange binaire ; la valeur d'excès est notée ΔH.

La grandeur molaire partielle pour l'enthalpie libre de Gibbs G est donnée par :

$$G = \sum_i n_i \bar{g}_i \quad \text{avec} \quad \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j,j \neq i}} \quad [2.76]$$

Comparant [2.76] et [2.18], on constate que l'enthalpie libre molaire partielle $\bar{g}_i$ n'est autre que le potentiel chimique μ_i :

$$\mu_i = \bar{g}_i \quad [2.77]$$



3 • PROPRIÉTÉS DES CORPS PURS

3.1 Introduction

Un corps pur peut exister sous les trois *états* (que l'on appelle également des *phases*) solide, liquide ou vapeur suivant les conditions de température et de pression. Le passage d'un état à l'autre est appelé *changement de phase*. La figure 3.1 montre, pour un corps réel, les limites des changements de phase. Considérons maintenant un corps pur à l'état solide et chauffons-le à pression constante ; sa température va augmenter progressivement en s'accompagnant d'une augmentation d'enthalpie. L'évolution de la variation d'enthalpie, à pression constante, en fonction de la température est présentée sur la figure 3.2. Cette augmentation d'enthalpie correspond à une augmentation de la chaleur sensible dans la mesure où, d'après [2.57], à pression constante, on a :

$$\mathrm{d}h_p = c_p \mathrm{d}T$$

Dans cette étape, tout nouvel apport de chaleur entraîne une élévation de température. En revanche, lorsque la température de fusion est atteinte, le changement de phase de l'état solide vers l'état liquide s'opère. Ce changement de phase est progressif. Pour que tout le solide passe à l'état liquide, il est nécessaire que le corps reçoive une quantité suffisante d'énergie, ce qui va prendre un certain temps. Pendant toute cette période où le corps accumule suffisamment d'énergie pour changer de phase, la température du corps va rester constante et ce, jusqu'à ce que toute la matière soit passée à l'état liquide. Lors de ce changement de

phase, un nouvel apport de chaleur n'entraîne pas d'élévation de température mais la fusion d'une quantité supplémentaire de matière; il y a augmentation d'enthalpie, laquelle correspond à de la chaleur latente qui correspond elle-même à de la matière qui a changé de phase. Si on continue à chauffer le corps pur qui est dans la phase liquide, la température va à nouveau augmenter et l'augmentation d'enthalpie va correspondre à de la chaleur sensible. Lorsque la température de vaporisation est atteinte, le liquide se transforme en vapeur au fur et à mesure que de la chaleur est fournie. Comme pour le changement de phase solide/liquide, ce changement de phase est progressif. Pour que tout le liquide passe à l'état vapeur, il est nécessaire que le corps reçoive une quantité suffisante d'énergie, ce qui va prendre un certain temps. Pendant toute cette période où le corps accumule suffisamment d'énergie pour changer de phase, la température du mélange de coexistence des deux phases liquide et vapeur va rester constante alors que le titre en vapeur va augmenter. Lors de ce changement de phase, un nouvel apport de chaleur n'entraîne pas d'élévation de température mais la vaporisation d'une quantité supplémentaire de matière; il y a augmentation d'enthalpie, laquelle correspond à de la chaleur latente qui correspond elle-même à de la matière qui a changé de phase. Si on continue à chauffer le corps pur qui est dans la phase vapeur, la température va à nouveau augmenter et l'augmentation d'enthalpie va correspondre à de la chaleur sensible.

Sur la figure 3.1, on voit qu'il existe un point, appelé *point triple*, où se rencontrent la courbe de vaporisation et la courbe de fusion. Au cours d'un échauffement du solide, à une pression constante inférieure à la pression de ce point triple, il y aura un seul changement de phase de l'état solide vers l'état gazeux (on parle alors de *sublimation*).

Vers les hautes pressions, la courbe de vaporisation s'arrête à un point C, appelé *point critique* (Figure 3.1). Si la pression est supérieure à celle du point critique, il n'existe plus qu'une seule phase, appelée *fluide supercritique*. À haute pression, il y aura donc également un seul changement de phase mais cette fois entre l'état solide et un fluide critique. L'existence du point critique a pour conséquence que la séparation en deux phases (liquide et gazeuse) n'est possible que pour des températures inférieures à la température critique.

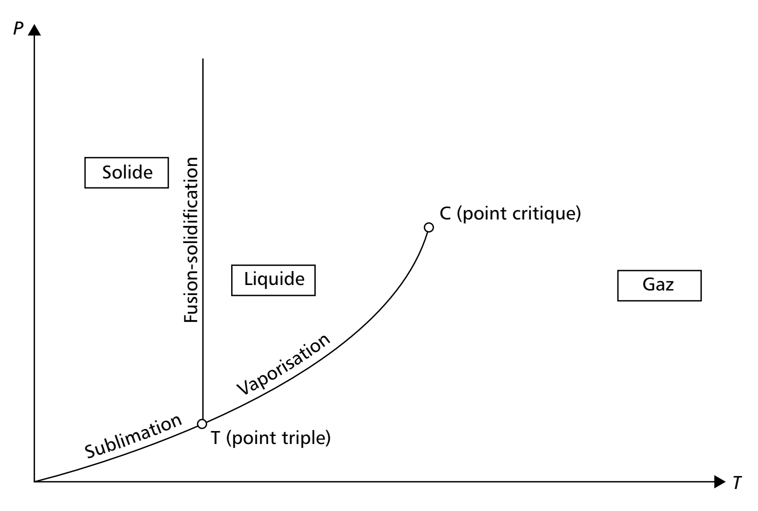


Figure 3.1 – Diagramme de phase d'un corps pur.

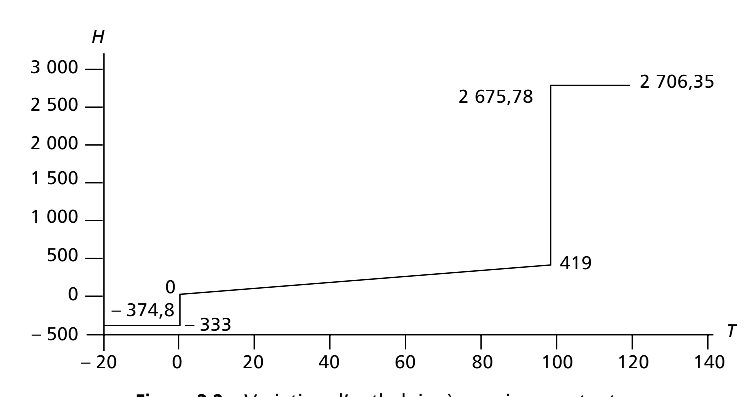


Figure 3.2 – Variation d'enthalpie, à pression constante, en fonction de la température d'une masse d'eau passant de l'état solide à l'état liquide puis gazeux.

3.2 Règle des phases de Gibbs pour les corps purs

Nous avons déjà introduit la règle de phase de Gibbs qui donne le nombre de variables intensives (appelé *variance*) dont dépend l'état intensif d'un système en équilibre. Cette règle s'écrit :

$$\mathcal{V} = C + 2 - \Phi \qquad [3.1]$$

où $\mathcal{V}$ est la variance, C le nombre de constituants et Φ le nombre de phases.

Pour définir l'état extensif, il faut de plus préciser les valeurs d'une variable extensive de chacune des phases.

Dans le cas des corps purs, $C = 1$ et la variance dépend du nombre de phases en présence.

3.2.1 Corps pur monophasique

Pour un corps pur monophasique, $\Phi = 1$ et $\mathcal{V} = 2$, et l'équilibre est bivariant. C'est ainsi que pour un gaz, le volume massique peut s'exprimer en fonction de la pression et de la température ($v(P, T)$) ou en fonction de la pression et de l'enthalpie ou de toute autre combinaison de deux variables. Si l'on veut connaître l'état extensif du système, par exemple, le volume total d'un système gazeux, il faut connaître de plus une grandeur extensive : la masse du système ou le nombre de moles dans le système $\mathcal{V}(P, T, m)$.

3.2.2 Corps pur diphasique

Pour l'équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, $\Phi = 2$ et $\mathcal{V} = 1$, et l'équilibre est monovariant. C'est ainsi que l'état intensif du système ne dépend que d'une grandeur intensive : la pression d'équilibre est une fonction de la température. En revanche, pour connaître l'état extensif d'un système, il faut de plus connaître deux grandeurs extensives : la masse (ou le nombre de moles) de chaque phase ; $\mathcal{V}(P, m_1, m_2)$.

3.2.3 Point triple d'un corps pur

Pour l'équilibre à trois phases, $\Phi = 3$ et $\mathcal{V} = 0$ et l'équilibre est invariant. C'est le cas du point triple dont l'état est donné. En revanche, pour connaître l'état extensif d'un système au point triple, il faut de plus connaître trois grandeurs extensives : la masse (ou le nombre de moles) de chacune des trois phases; $\mathcal{V}(m_1, m_2, m_3)$.

3.3 Les gaz à un constituant

3.3.1 Le gaz parfait

■ Équation d'état du gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz idéal dans lequel les interactions entre molécules sont négligeables. Le cas physique qui s'en rapproche le plus est le cas d'un gaz très dilué (pression tendant vers 0) dans un volume infini (tel que les interactions avec les parois ne perturbent pas les propriétés du gaz). De nombreuses études expérimentales ont été menées au XIX[e] siècle sur les propriétés (P, V, T) des gaz. De ces mesures, deux lois se sont dégagées. La loi de Gay-Lussac qui affirme que « *dans un volume constant, la pression d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température* » et la loi de Mariotte qui affirme que « *dans une transformation isotherme, le produit du volume par la pression d'un gaz est une constante* ».

Ces deux lois permettent d'obtenir l'équation d'état d'un gaz parfait qui s'écrit :

$$\boxed{PV = nRT} \qquad [3.2]$$

n est le nombre de moles présent dans le volume V, R est la constante universelle des gaz parfaits,

$$\boxed{R = 8{,}314\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}} \qquad [3.3]$$

La notation kmol, utilisée ultérieurement, signifie que c'est la valeur correspondant à une kilomole. L'équation [3.2], qui décrit l'état extensif du système, donne le volume, variable extensive, en fonction de trois variables P, T et n.

Pour décrire l'état intensif, cette équation peut également s'écrire :

$$\boxed{Pv = rT} \qquad [3.4]$$

où v est le volume massique du gaz (correspondant à l'unité de masse du gaz) et $r = \dfrac{R}{M}$ où M est la masse molaire du gaz (correspondant à une mole) ; la valeur de r dépend du gaz (voir tableau 3.2 plus loin). L'équation [3.4] donne le volume intensif à partir de deux variables P et T. Cette équation d'état, qui est d'une simplicité remarquable et ne dépend que d'un seul paramètre (la masse molaire du gaz), offre l'avantage considérable d'être totalement cohérente, comme il sera démontré plus loin, d'un point de vue thermodynamique. C'est la raison pour laquelle elle est très largement utilisée.

■ Énergie interne, capacité thermique massique et enthalpie des gaz parfaits

L'expérience de Joule a montré que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température et est indépendante de la pression :

$$u = f(T) \qquad [3.5]$$

La capacité thermique massique, introduite dans les chapitres précédents, est définie comme la chaleur échangée pour une variation de température de 1 °C d'une masse unitaire de gaz. Puisque cette chaleur échangée dépend de la transformation car δQ n'est pas une différentielle totale, il est usuel de définir deux capacités thermiques particulières : la capacité thermique massique à volume constant et la capacité thermique massique à pression constante.

Dans une transformation à volume constant, il a été montré que :

$$c_v = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_v = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Rappelons que la capacité thermique d'un système concerne toute la masse de ce système, nous la noterons C, alors que la capacité thermique massique, que nous noterons c, est ramenée à l'unité de masse.

Pour un gaz parfait, dans la mesure où l'énergie interne ne dépend que de la température, on a donc :

$$du = c_v dT \quad [3.6]$$

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad [3.7]$$

où c_v ne dépend que de la température.
Dans une transformation à pression constante, on a :

$$c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

De même que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, l'enthalpie d'un gaz parfait :

$$h = u + Pv = u + rT = g(T)$$

ne dépend également que de la température et est indépendante de la pression et on a :

$$dh = c_p dT \quad [3.8]$$

$$\Rightarrow \quad c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \frac{dh}{dT} \quad [3.9]$$

où c_p ne dépend que de la température.
En différentiant la relation $h = u + Pv = u + rT$, on obtient :

$$dh = du + r dT \;\Rightarrow\; c_p dT = c_v dT + r dT$$

$$\boxed{(c_p - c_v) = r} \quad [3.10]$$

qui est l'équation de Robert Mayer.
Pour un gaz donné, la différence entre la capacité thermique massique à pression constante et la capacité thermique massique à volume constant

est donc une constante bien que chacune des deux chaleurs spécifiques dépende de la température.

On peut également définir des capacités thermiques molaires pour lesquelles l'unité de masse n'est plus le kilogramme mais la mole, dans ce cas l'équation de Mayer s'écrit :

$$c_p^m - c_v^m = R$$

où R est la constante des gaz parfaits. La différence entre la capacité thermique molaire à pression constante et la capacité thermique molaire à volume constant est donc une constante indépendante du gaz et de la température.

La capacité thermique étant indépendante de la pression et ne dépendant que de la température, elle peut s'exprimer sous une forme polynomiale de la température :

$$\begin{cases} c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \ldots \\ c_v = (a - r) + bT + cT^2 + dT^3 + \ldots \end{cases} \quad [3.11]$$

où a, b, c, d, etc. sont des constantes dépendant uniquement du gaz (tableau 3.1 et tableau A.2 en annexe).

Tableau 3.1 – Valeurs des coefficients donnant la capacité molaire, $c_P^m = Mc_P$, à pression constante (dans la limite $P \to 0$) pour quelques gaz.

Corps	Formule	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^9$
Méthane	CH_4	19,87	5,02	1,268	–11
Ammoniac	NH_3	27,53	2,57	0,986	–6,686
Air		28,087	0,197	0,481	–1,96
R-134a		16,77	28,6	– 0,227	113,29
Eau	H_2O	32,22	0,192	1,0555	–3,593

Si la capacité thermique massique est constante dans un intervalle de température donné, on peut intégrer l'équation [3.8] et on obtient :

$$h = c_p(T - T_R) \quad \text{avec} \quad h(T_R) = 0$$

où T_R est une température de référence pour laquelle l'enthalpie est prise égale à zéro. Utilisant alors la relation, $h = u + rT$ et l'équation de Robert Mayer, on obtient :

$$u = c_p(T - T_R) - rT = c_p(T - T_R) - (c_p - c_v)T = c_v T - c_p T_R$$

Pour un gaz parfait, dans un intervalle de température où c_V et c_p sont des constantes, on obtient facilement l'enthalpie et l'énergie interne à partir de la connaissance d'une seule capacité thermique massique puisque :

$$\begin{cases} h = c_p(T - T_R) \quad \text{avec} \quad h(T_R) = 0 \\ u = (c_p - r)T - c_p T_R \end{cases} \qquad [3.12]$$

On introduit le rapport γ des capacités thermiques :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

qui joue un rôle important dans les compressions ou détentes isentropiques. D'après la théorie cinétique des gaz, les capacités thermiques molaires à pression ou volume constant devraient être constantes et sont données dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Valeurs des capacités thermiques molaires ainsi que du rapport des capacités thermiques molaires pour les gaz d'après la théorie cinétique des gaz.

	Gaz monoatomique	**Gaz diatomique**	**Gaz polyatomique linéaire**
c_p^m (J.mol.$^{-1}$K^{-1})	$2{,}5R = 20{,}8$	$3{,}5R = 29{,}1$	$4R = 33{,}26$
c_v^m (J.mol.$^{-1}$K^{-1})	$1{,}5R = 12{,}5$	$2{,}5R = 20{,}8$	$3R = 24{,}94$
$\gamma = \dfrac{c_p^m}{c_v^m}$	$5/3 = 1{,}66$	1,4	1,33

Tableau 3.3 – Valeurs de *r*, c_p^m et γ pour quelques gaz.

Gaz	Formule	Masse molaire (g/mol et kg/kmol)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Constante *r* ($J.kg^{-1}K^{-1}$)	Capacité thermique molaire ($J.mol.^{-1}K^{-1}$)	$\gamma = \frac{c_p}{c_V}$
Argon	Ar	39,94	1,783	208,19	20,88	1,65
Hélium	He	4,002	0,178	2 079,01	20,94	1,66
Krypton	Kr	83,7	3,74	100,32	21,008	1,68
Néon	Ne	20,183	0,900	411,68	20,79	1,67
Xénon	Xe	131,3	5,89	63,84	20,88	1,66
Azote	N_2	28,016	1,250	296,75	29,22	1,40
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,465	1,639	228,00	29,61	1,42
Fluor	F_2	38,000	1,695	218,69	28,58	1,44
Hydrogène	H_2	2,016	0,089	4 121,73	28,69	1,41
Ammoniac	NH_3	17,031	0,771	488,17	35,08	1,31
Méthane	CH_4	16,04	0,716	518,77	34,91	1,32
Propane	C_3H_8	44,09	1,915	198,00	62,82	1,14

En comparant les valeurs réelles de certains gaz données dans le tableau 3.3, on constate que les valeurs réelles de c_p^m et de γ sont proches de celles déduites de la théorie cinétique des gaz (tableau 3.2) sauf dans le cas du propane qui présente une forte capacité thermique et un

faible rapport γ des capacités thermiques. Dans le tableau A.9 en annexe, on constate que le rapport γ des HFC et des hydrocarbures est faible.

Entropie d'un gaz parfait

Considérons une masse unitaire de gaz parfait. Cette masse constitue un système fermé déformable. Supposons qu'elle n'échange réversiblement avec l'extérieur de l'énergie que sous forme de chaleur et de travail contre les forces de pression. On peut appliquer à ce système thermodynamique fermé déformable d'une part l'équation [1.44] qui relie l'énergie interne et l'entropie massiques d'un système fermé et d'autre part l'équation [1.45] qui relie l'enthalpie et l'entropie :

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}v \qquad T\mathrm{d}s = \mathrm{d}h - v\mathrm{d}P$$

Tenant compte de l'équation des gaz parfaits $Pv = rT$ et des équations $c_v\mathrm{d}T = \mathrm{d}u$ et $c_p\mathrm{d}T = \mathrm{d}h$, on obtient :

$$\mathrm{d}s = c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + r\frac{\mathrm{d}v}{v} \qquad [3.13]$$

$$\mathrm{d}s = c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - r\frac{\mathrm{d}P}{P} \qquad [3.14]$$

L'intégrale entre deux états thermodynamiques 1 et 2, à c_p et c_v constantes, s'écrit :

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + r\ln\frac{v_2}{v_1} \qquad [3.15]$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - r\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad [3.16]$$

Les équations d'une isochore et d'une isobare s'écrivent respectivement :

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} \quad \text{(isochore)} \qquad [3.17]$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} \qquad \text{(isobare)} \qquad [3.18]$$

Si les capacités thermiques massiques c_v et c_p sont des constantes, on obtient deux expressions analytiques simples pour l'entropie :

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + r \ln \frac{v_2}{v_1} \qquad [3.19]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - r \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad [3.20]$$

$$\boxed{s(T,v) = s_0(T_0,v_0) + c_v \ln T + r \ln v} \qquad [3.19a]$$

$$\boxed{s(T,P) = s_0(T_0,P_0) + c_p \ln T + r \ln P} \qquad [3.20a]$$

et les équations de l'isochore et de l'isobare deviennent respectivement :

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(isochore)} \qquad [3.21]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(isobare)} \qquad [3.22]$$

compte tenu que l'évolution est à volume ou pression constante et comme $Pv = rT$, les équations [3.21 et 3.22], à c_p et c_v constantes, peuvent s'écrire :

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(isochore)} \qquad [3.21a]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \qquad \text{(isobare)} \qquad [3.22a]$$

Les équations des isochores [3.21] et des isobares [3.22] des gaz parfaits sont très voisines, seul le coefficient devant le logarithme diffère : c_p pour l'isobare et c_v pour l'isochore. À un point d'intersection entre une isobare et une isochore, le rapport des pentes des deux courbes est simplement γ

où $\gamma = \dfrac{c_p}{c_v}$.

Si c_p et c_v sont des polynômes du troisième degré de T [3.11], l'entropie peut s'écrire :

$$\begin{cases} s_2 - s_1 = a \ln \dfrac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \dfrac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dfrac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) - r \ln \dfrac{P_2}{P_1} \\ s_2 - s_1 = (a - r) \ln \dfrac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \dfrac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dfrac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) + r \ln \dfrac{v_2}{v_1} \end{cases} \quad [3.23]$$

Les équations des isochores et des isobares deviennent :

$$\begin{cases} s_2 - s_1 = a \ln \dfrac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \dfrac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dfrac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) & \text{isobare} \\ s_2 - s_1 = (a - r) \ln \dfrac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \dfrac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \dfrac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) & \text{isochore} \end{cases} \quad [3.23a]$$

Les pentes des isochores et des isobares deviennent :

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = \dfrac{a}{T} + b + cT + \mathrm{d}T^2 = \dfrac{c_p}{T} & \text{isobare} \\ \dfrac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = \dfrac{a - r}{T} + b + cT + \mathrm{d}T^2 = \dfrac{c_v}{T} & \text{isochore} \end{cases} \quad [3.23b]$$

Le rapport des pentes est encore égal à γ.

Pour une transformation isentropique, $ds = 0$ et d'après [3.13] et [3.14] on obtient :

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + r\frac{dv}{v} = 0 \quad \text{et} \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - r\frac{dP}{P} = 0$$

En éliminant dT et en tenant compte de $r = c_p - c_v$, on obtient :

$$\frac{dP}{P} + \frac{c_p}{c_v}\frac{dv}{v} = \frac{dP}{P} + \gamma\frac{dv}{v} = 0 \qquad [3.24]$$

où γ est le rapport des capacités thermiques à pression et à volume constants ; l'intégration donne :

$$\boxed{Pv^{\gamma} = \text{constante}} \text{ avec } \boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_v}} \qquad [3.25]$$

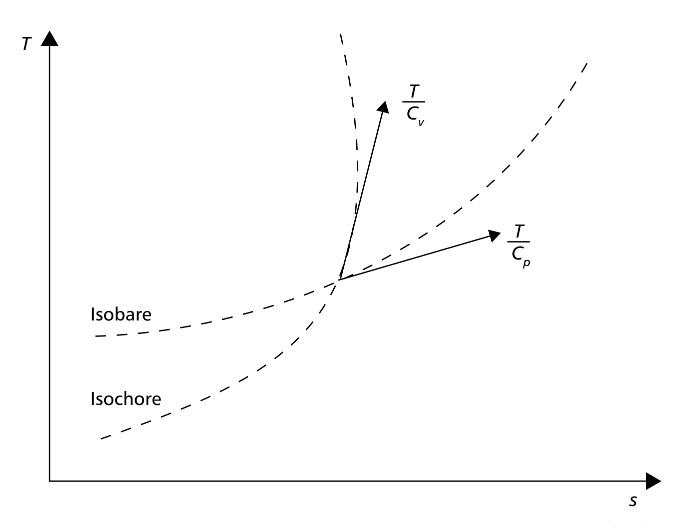


Figure 3.3 – Pente des isochores et isobares dans un diagramme (*T*, *s*).

Considérons une transformation isentropique qui fait passer un système d'un état 1 à un état 2, et appliquons la loi de Mariotte-Gay-Lussac et la relation [3.25], on obtient :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{(1-\gamma)} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \qquad [3.26]$$

Application numérique

Considérons une compression isentropique d'un gaz à la température de 300 K telle que $\tau = \frac{P_2}{P_1} = 5$ et voyons la température obtenue dans 4 cas de gaz : hélium, air, ammoniac et R-134a (fluide frigorigène).

Tableau 3.4 – Température de refoulement suivant la nature du gaz et la valeur de γ.

Gaz	γ	$\frac{\gamma-1}{\gamma}$	T_2 (K)
He	1,66	0,397	568
Air	1,4	0,287	475
NH_3	1,31	0,236	439
R-134a	1,119	0,106	356

D'après le tableau 3.4, on constate que la température de refoulement est très sensible à la valeur de γ. Cette température de refoulement est très élevée pour l'hélium alors qu'elle n'est que modérée pour le R-134a.

Potentiel chimique d'un gaz parfait

Le potentiel chimique rapporté aux grandeurs molaires a été défini par :

$$\mu = M\left(h - Ts\right)$$

Utiliser les relations [3.12] pour l'enthalpie et [3.21a] pour l'entropie conduit à :

$$\mu\left(T,P\right) = M[c_P(T - T_0) - Ts(T_0,P_0) - Tc_P \ln T - rT \ln P] \quad \text{avec} \quad h(T_0) = 0$$

Introduisant :

$$\mu_0(T) = M[c_P(T - T_0) - Ts(T_0, P_0) - Tc_P \ln T]$$

on obtient :

$$\boxed{\mu\left(T,P\right) = \mu_0(T) - RT \ln P} \qquad [3.27]$$

où $\mu_0(T)$ est une fonction de la température qui dépend de la nature du gaz et R est la constante universelle des gaz parfaits.

Condition pour qu'un gaz soit un gaz parfait

Nous allons démontrer que la condition nécessaire et suffisante pour qu'un gaz soit un gaz parfait est que son énergie interne et son enthalpie soient deux fonctions qui ne dépendent que de la température. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que les différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie s'écrivent :

$$\begin{cases} \mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \left[T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right]\mathrm{d}v \\ \mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T + \left[v - T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \end{cases}$$

Considérons donc un gaz dont l'énergie interne et l'enthalpie soient des fonctions d'état qui ne dépendent que de la température. Du système d'équations précédent, on déduit :

$$\begin{cases} T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = 0 \\ v - T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \dfrac{P}{T} \\ \left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \dfrac{v}{T} \end{cases} \quad \begin{cases} \left(\dfrac{\mathrm{d}P}{P}\right)_v = \left(\dfrac{\mathrm{d}T}{T}\right)_v \\ \left(\dfrac{\mathrm{d}v}{v}\right)_P = \left(\dfrac{\mathrm{d}T}{T}\right)_P \end{cases}$$

L'intégration respectivement à volume et pression constants de ces deux équations donne :

$$\begin{cases} \ln P = \ln T + A(P) & \text{(a)} \\ \ln v = \ln T + B(v) & \text{(b)} \end{cases} \qquad [3.28]$$

D'un côté, $\ln T$ est donc égal à $\ln P$ plus une constante qui peut dépendre de v et, de l'autre, à $\ln v$ plus une constante qui peut dépendre de P. Finalement, on ne peut avoir que la solution :

$$\ln T + \ln K = \ln P + \ln v$$

où K est une constante. En intégrant on trouve :

$$Pv = KT$$

On retrouve bien l'équation d'état d'un gaz parfait. La condition pour un gaz que son énergie interne et son enthalpie soient deux fonctions qui ne dépendent que de la température est donc bien une condition suffisante pour que ce gaz soit un gaz parfait. C'est également une condition nécessaire. En effet, si l'une des deux conditions (h et u ne dépendant que de T) n'était pas satisfaite, le raisonnement précédent ne pourrait pas être tenu.

■ Quelques évolutions réversibles de gaz parfaits dans les diagrammes (*P*, *v*) et (*T*, *s*)

Les évolutions réversibles de gaz parfaits vont jouer un rôle important dans la suite de cet ouvrage, notamment dans les cycles thermodynami-

ques. Nous allons présenter quelques-unes de ces transformations dans les diagrammes (P, v) et (T, s) et les commenter.

Considérons un état initial 1 dans les diagrammes (P, v) et (T, s). Dans le diagramme (P, v), nous traçons les isobare, isochore, adiabate et isotherme passant par ce point (Figure 3.4) ; dans le diagramme (T, s), nous traçons les isotherme, isentrope, isobare et isochore (Figure 3.5). De ce point 1 correspondant à la pression P_1, nous allons considérer une évolution vers une pression P_2 plus basse : l'état 2 correspond à une évolution à volume constant, l'état 3 à une évolution adiabatique réversible

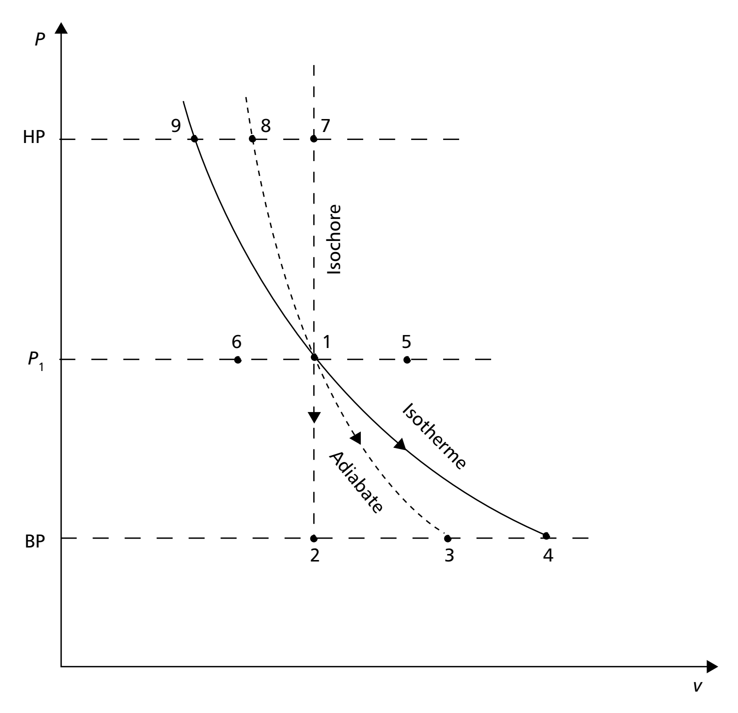


Figure 3.4 – Évolutions de gaz dans un diagramme (P, v).

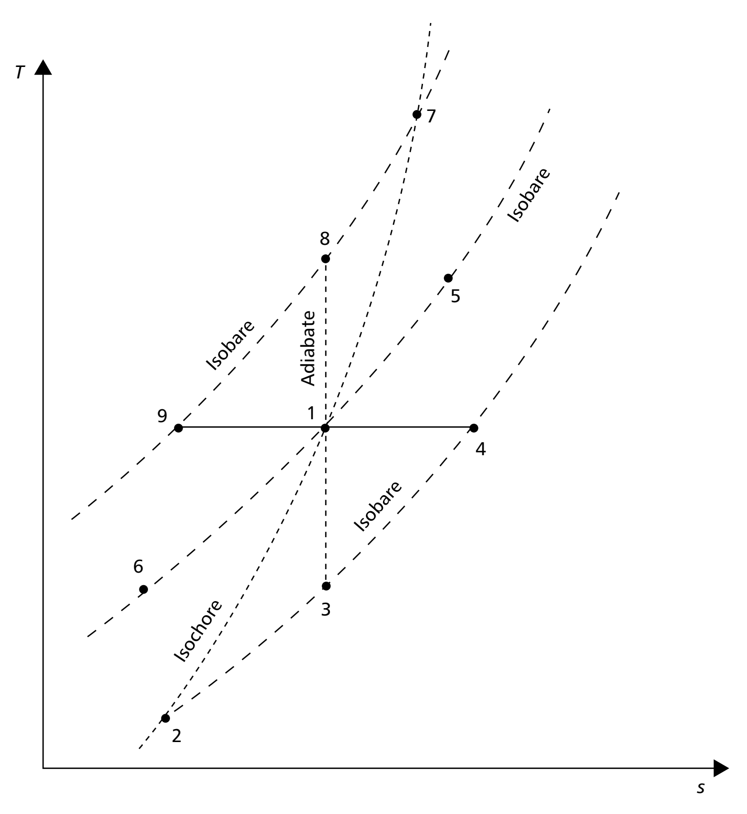


Figure 3.5 – Évolutions de gaz dans un diagramme (T, s).

(donc isentropique), l'état 4 à une évolution isotherme. Ensuite, nous considérerons les deux évolutions à pression constante, l'une vers un plus grand volume, point 5, et l'autre vers un plus petit volume, point 6. Enfin, nous considérerons les trois évolutions vers une pression plus élevée : l'état 7 correspond à une évolution à volume constant, l'état 8 à une évolution adiabatique réversible (donc isentropique), l'état 9 à une évolution isotherme.

Avant de présenter les évolutions, il faut préciser la démarche et rappeler l'utilisation de ces diagrammes. La démarche consiste à considérer un système fermé déformable constitué par une masse donnée de gaz (ici nous prendrons une masse unitaire afin d'utiliser les grandeurs massiques). Au cours de l'évolution sous contrainte, le système fermé se déforme et échange de la chaleur avec l'extérieur ainsi que du travail contre les forces de pression à l'exclusion de toute autre forme d'énergie. Ces échanges sont supposés réversibles. Si les échanges de chaleur ont lieu à température variable, la réversibilité revient à supposer que la température de la source extérieure de chaleur suit la même évolution que celle du système; nous ne nous posons pas ici la question de savoir si cette hypothèse est réaliste ou pas. Avec ces hypothèses, nous avons :

$$\delta Q = T\mathrm{d}s \quad \text{et} \quad \delta W = -P\mathrm{d}v$$

si bien qu'au cours d'une transformation, les aires dans les diagrammes (P, v) et (T, s) représentent respectivement le travail et la chaleur échangés avec l'extérieur. Les règles de signe sont celles indiquées dans le chapitre 1 : pour la chaleur, lorsque l'aire est décrite dans le sens des aiguilles d'une montre, le signe est positif; pour le travail contre les forces de pression, c'est le contraire.

■ Chauffage ou refroidissement à volume constant ou isochore (évolutions 1-2 et 1-7, Figure 3.6)

Une évolution à volume constant est effectuée dans une enceinte fermée indéformable, par exemple lorsqu'on chauffe (trajet 1-7) ou refroidit (trajet 1-2) un gaz contenu dans un volume fermé indéformable (ce sera le cas dans un régénérateur au cours d'un cycle de Stirling). La représentation d'une évolution isochore dans le diagramme (P, v) est donnée par un segment parallèle à l'axe des pressions limité par les valeurs des pressions extrêmes. Dans le diagramme (T, s), cette transformation est représentée par la courbe reliant le point 1 (donné par les température et pression initiales) au point 2 (donné par les température et pression finales). On doit donc connaître les entropies correspondant aux états 1 et 2 ou 7; ces grandeurs sont obtenues par la formule [3.22a] si la capacité thermique massique c_p est constante (si cette capacité ther-

mique massique n'est pas constante, l'entropie est obtenue soit à partir de tables, soit à partir de corrélations) :

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{et} \quad s_7 - s_1 = c_v \ln \frac{P_7}{P_1} \qquad [3.29]$$

Dans cette transformation, il n'y a pas de travail contre les forces extérieures de pression et la chaleur échangée avec l'extérieur est donnée dans le diagramme (T, s) par l'aire hachurée comprise entre l'isochore et l'axe des entropies. La transformation 1-7 correspond à un chauffage du gaz alors que la transformation 1-2 correspond à un refroidissement.

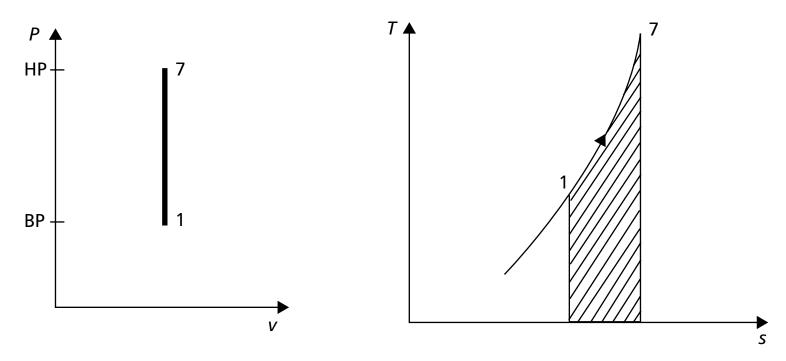


Figure 3.6 – Représentation de l'évolution isochore réversible d'un gaz parfait dans des diagrammes (P, v) et (T, s).

■ Compression ou détente adiabatique réversible (isentropique) (évolutions 1-3 et 1-8)

La détente ou la compression de gaz parfaits dans les tuyères, compresseurs axiaux ou centrifuges tournant à grande vitesse correspondent à des écoulements très rapides de sorte que l'on peut négliger les échanges de chaleur avec les parois du composant. Ces écoulements peuvent donc être considérés comme adiabatiques. Par ailleurs, si le frottement interne

du fluide est négligeable, l'évolution peut être considérée comme réversible. Une transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique.

Dans le diagramme (P, v), l'adiabate est représentée par un arc de courbe (courbe $pv^\gamma = \text{constante}$), l'aire en dessous de l'arc de courbe limité par les états initial et final donne le travail fourni par la détente (ou absorbé par la compression) dans une transformation réversible. Dans le diagramme (T, s), on obtient un segment de droite parallèle à l'axe des ordonnées puisqu'il n'y a pas de chaleur échangée avec l'extérieur. L'évolution 1-3 correspond à une détente isentropique alors que l'évolution 1-8 correspond à une compression isentropique (Figures 3.4 et 3.5).

L'état des points 3 ou 8 s'obtient à l'aide de la relation [3.26] :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{et} \quad \frac{T_8}{T_1} = \left(\frac{P_8}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \qquad [3.30]$$

Pour une très petite variation de pression, on peut également utiliser la relation [2.52] qui, pour un gaz parfait s'écrit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{v}{c_P} \Rightarrow \mathrm{d}T_S = \frac{v}{c_P}\mathrm{d}P_S$$

mais il faut être très vigilant et n'utiliser cette formule que pour de très faibles variations de pression car v varie beaucoup avec la pression.

■ Chauffage ou refroidissement à pression constante ou isobare (évolutions 1-5 et 1-6)

Une transformation à pression constante et température variable d'une masse unitaire de gaz parfait s'observe par exemple lors de la combustion à pression constante dans un cycle de Joule ou bien de la surchauffe des vapeurs dans un cycle de Hirn ou encore de la désurchauffe des vapeurs dans un condenseur dans un cycle de réfrigération.

La représentation dans le diagramme (P, v) d'une transformation isobare est un segment de droite parallèle à l'axe des volumes, limité par les valeurs

extrêmes des volumes. L'aire dans le diagramme (P, v) sur la figure 3.7 correspond au travail effectué par le gaz contre les forces de pression.

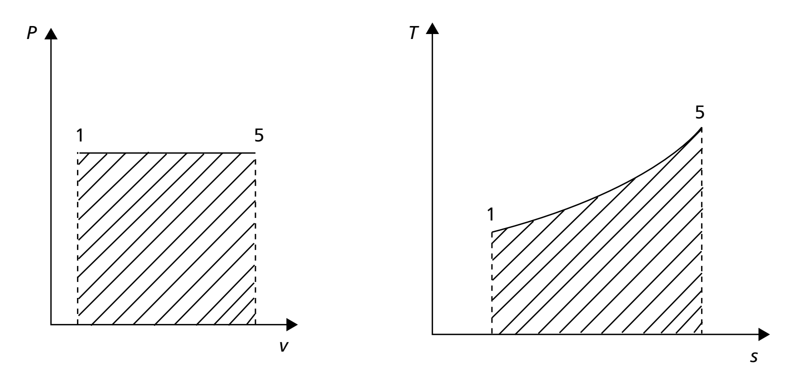


Figure 3.7 – Représentation de l'évolution isobare réversible d'un gaz parfait dans les diagrammes (P, v) et (T, s).

Sur le diagramme (T, s), l'aire comprise entre l'isobare et l'axe des abscisses (figure 3.7) représente la chaleur échangée entre le fluide et le milieu extérieur (dans une transformation réversible dont la température de la source extérieure doit suivre celle du gaz). Le calcul des entropies, à c_P constant, des points 5 et 6 est donnée par exemple en fonction des températures de sortie du gaz à l'aide de la relation [3.22] :

$$s_5 - s_1 = c_p \ln \frac{T_5}{T_1} \quad \text{et} \quad s_6 - s_1 = c_p \ln \frac{T_6}{T_1} \qquad [3.31]$$

En fait, dans un système ouvert, ce travail représente un travail de transvasement. En effet, considérons la transformation 1-5 qui correspond au cas d'un chauffage isobare de gaz. Du gaz entre dans l'échangeur à la pression P_1 et la température T_1, ce gaz est chauffé. Au cours du chauffage, le gaz se dilate mais comme l'échangeur est ouvert, cette dilatation du gaz a pour effet de pousser du gaz vers la sortie. Si, au lieu de considérer le système fermé constitué par une masse unitaire de gaz, on consi-

dère le système ouvert de l'échangeur en régime permanent dans lequel un flux constant de gaz pénètre et sort, les deux premiers principes du système ouvert s'écrivent, d'après [1.32 et 1.60], pour une transformation réversible :

$$\begin{cases} 0 = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}\left(h_e - h_s\right) \\ \left(\sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}\right)_{\text{rev}} = \dot{m}\left(s_s - s_e\right) \end{cases}$$

Le système ouvert étant non déformable, $\dot{W} = 0$ et on obtient :

$$\dot{Q} = \dot{m}\left(h_s - h_e\right)$$

La transformation s'effectuant à pression constante, d'après [2.56], $dh = c_P dT$, ce qui conduit à :

$$\dot{Q} = \dot{m}c_P\left(T_s - T_e\right)$$

Pour utiliser le second principe, on tient compte de la chaleur échangée avec l'extérieur pour élever le flux de gaz d'une température dT puis on intègre sur la variation entre T_e et T_s :

$$\delta\dot{Q} = \dot{m}c_P dT \Rightarrow \int_{T_e}^{T_s} \frac{\dot{m}c_P dT}{T} = \dot{m}\left(s_s - s_e\right) \Rightarrow c_P \ln\frac{T_s}{T_e} = s_s - s_e$$

On retrouve bien la relation [3.31] obtenue entre les températures de l'état final ($s = 5$ ou 6) et initial ($e = 1$) à partir de l'évolution du système fermé déformable.

Comme il a été vu dans le premier chapitre, la démarche du système ouvert intègre le travail de transvasement et ne tient compte que du travail échangé avec l'extérieur (y compris le travail des forces de pression contre l'extérieur, mais ici il n'y a pas de tel travail). Le système ouvert comptabilise le travail échangé avec l'extérieur alors que le système fermé déformable comptabilise tout le travail contre les forces de pression, y compris du travail non échangé avec l'extérieur comme l'est le travail de transvasement.

■ Compression ou détente isotherme (évolutions 1-4 et 1-9)

La compression isotherme d'un gaz parfait est illustrée par un compresseur efficacement refroidi.

Dans le diagramme (P, v), l'isotherme est représentée par une hyperbole puisque Pv = constante, l'aire en dessous de l'arc d'hyperbole limité par les états initial et final (Figure 3.8) donne le travail fourni par la détente (ou absorbé par la compression).

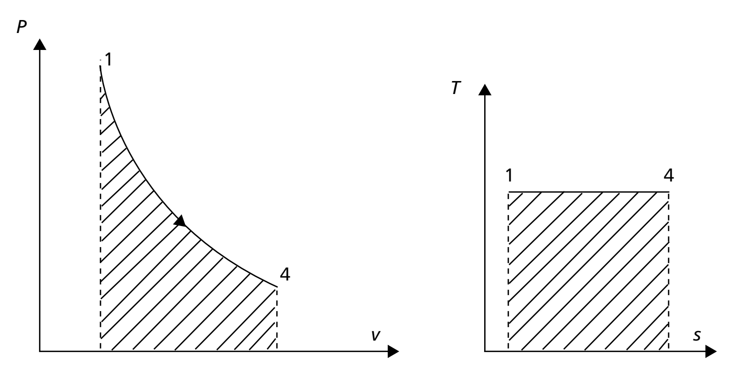


Figure 3.8 – Isotherme.

Dans le diagramme (T, s), on obtient un segment de droite parallèle à l'axe des abscisses et l'aire comprise entre ce segment et l'axe des abscisses donne la chaleur échangée entre le gaz et le milieu extérieur (dans une transformation réversible). Le calcul de la variation d'entropie s'obtient en remarquant qu'au cours de l'évolution du gaz parfait, $\mathrm{d}u = 0$, ce qui donne :

$$T\mathrm{d}s = P\mathrm{d}v \Rightarrow T\mathrm{d}s = rT\frac{\mathrm{d}v}{v}$$
$$\Rightarrow T(s_4 - s_1) = rT\ln\frac{v_4}{v_1} = rT\ln\frac{P_1}{P_4} \quad \text{et} \quad T(s_9 - s_1) = rT\ln\frac{P_1}{P_9} \qquad [3.32]$$

Compression (détente) polytropique

Lorsque la compression ou la détente ont lieu à l'intérieur du cylindre d'une machine alternative, la température du gaz diffère, en général, de celle du piston et de celle des parois du cylindre. Il existe d'importants échanges de chaleur entre le gaz et les parties métalliques. Si le rapport entre la variation d'énergie interne et la chaleur, supposée échangée réversiblement, fournie au fluide moteur est constant, une telle évolution est appelée polytropique.

La variation d'énergie interne du gaz parfait est donnée par :

$$\mathrm{d}u = c_v \,\mathrm{d}T \qquad [3.33]$$

La transformation étant réversible, la quantité de chaleur échangée est donnée par $T\mathrm{d}s$, cette quantité étant supposée proportionnelle à $\mathrm{d}u$, nous pouvons écrire :

$$\delta q = T\mathrm{d}s = c_\mathrm{n}\mathrm{d}T \qquad [3.34]$$

Combinant ces deux relations avec la relation $T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + P\mathrm{d}v$ et tenant compte de $r = c_P - c_v$, nous obtenons :

$$\frac{\mathrm{d}P}{P} + n\,\frac{\mathrm{d}v}{v} = 0 \qquad [3.35]$$

$$\boxed{Pv^n = \mathrm{cte}} \qquad [3.36]$$

où le coefficient polytropique n a été introduit :

$$\boxed{n = \frac{c_p - c_n}{c_v - c_n}} \qquad [3.37]$$

et où c_n représente la chaleur massique équivalente au cours de la transformation. Pour une transformation isentropique, $c_n = 0$, les équations [3.25] et [3.36] sont équivalentes car $n = \gamma$.

3.3.2 Les gaz réels

Dans le diagramme entropique de l'argon (Figure 3.9), on distingue plusieurs zones séparées par une courbe en cloche. En dessous de cette courbe en cloche, se trouve une zone de coexistence des deux phases (liquide et vapeur) alors qu'à l'extérieur de cette courbe et en dessous de la température critique (correspondant au sommet de la cloche), on a le gaz vers les basses pressions (à droite sur la figure) et le liquide vers les fortes pressions (à gauche sur la figure). Très au-dessus du point critique, on a le gaz et, juste au-dessus du point critique, se situe la zone du fluide supercritique. Sur la figure 3.9, on note que, dans le domaine de température et de pression considéré, les isenthalpes sont très inclinées, ce qui témoigne que l'enthalpie n'est pas une fonction de la seule température mais varie avec la pression. Le gaz n'est donc pas un gaz parfait dans ce domaine de température et de pression. En revanche, si l'on allait vers des températures plus élevées, les isenthalpes deviendraient proches d'horizontales, ce qui serait la preuve que le gaz se rapprocherait d'un gaz parfait.

■ Équations d'état

Jusqu'à présent, nous avons utilisé l'équation d'état des gaz parfaits, mais il faut reconnaître que la loi de Mariotte-Gay-Lussac ne s'applique aux gaz ou aux vapeurs que dans un domaine limité de pression et de température. Dans la pratique, le rapport $\frac{Pv}{rT}$, appelé facteur de compressibilité et noté z – et qui est égal à 1 pour les gaz parfaits – est le plus souvent inférieur à 1 (Figure 3.10) :

$$z = \frac{Pv}{rT} < 1 \qquad [3.38]$$

il n'y a qu'à très haute température que l'inégalité s'inverse.

Dans la mesure où la connaissance de l'état des fluides est indispensable pour décrire l'évolution des systèmes thermodynamiques, il n'est pas surprenant que beaucoup d'efforts aient été consacrés à la recherche d'équations d'état pouvant s'appliquer à tous les fluides.

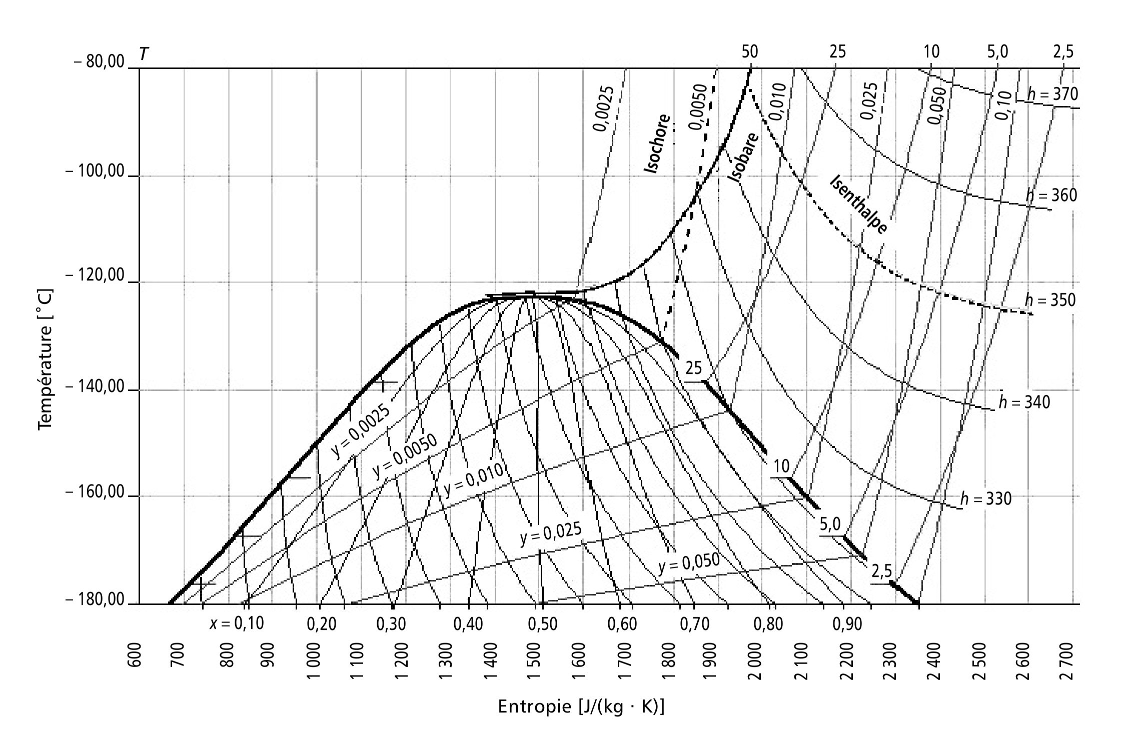


Figure 3.9 – Diagramme entropique de l'argon.

L'équation d'état d'un gaz réel doit satisfaire deux conditions :

– à basse pression, l'équation d'état doit se réduire à celle d'un gaz parfait;
– au point critique, l'équation doit présenter le point d'inflexion horizontale dans un diagramme (P, v).

☐ Équation de Van der Waals

L'intérêt essentiel de l'équation de Van der Waals, proposée en 1873, réside dans le fait que c'était le premier effort pour représenter l'état de la matière dans les phases gazeuse et liquide. Par ailleurs cette équation permet une interprétation physique des deux coefficients qu'elle introduit. Enfin, cette équation a été largement utilisée pour donner naissance à des équations d'état plus sophistiquées. Alors que l'équation d'état des gaz parfaits est une équation universelle dépendant d'un seul paramètre, $r = \frac{R}{M}$, valable pour tous les gaz, l'équation de Van der Waals est une équation à deux paramètres (a et b) auxquels il faut ajouter le nombre de moles n pour représenter l'état extensif :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \qquad [3.39]$$

qui peut également s'écrire pour l'état intensif :

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)\left(\bar{V} - b\right) = RT \qquad [3.40]$$

ou

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \qquad [3.41]$$

où $\bar{V} = \frac{V}{n}$ est le volume molaire.

Tableau 3.5 – Valeurs des coefficients de l'équation de Van der Waals pour quelques gaz usuels.

Gaz	*a* (Pa.m^6)	*b* (10^{-6} m^3)
He	0,00346	23,7
Ne	0,0215	17,1
H_2	0,0248	26,6
Ar	0,132	30,2
N_2	0,136	38,5
O_2	0,138	32,6
CO	0,151	39,9
CO_2	0,401	42,7
N_2O	0,384	44,2
H_2O	0,544	30,5
Cl_2	0,659	56,3
SO_2	0,680	56,4

Pour $a = b = 0$, l'équation de Van der Waals se réduit à l'équation des gaz parfaits. Le terme b rend compte des interactions moléculaires dans la mesure où il traduit une diminution du volume molaire, le terme $\frac{a}{\overline{V}^2}$

contribue à augmenter la pression : l'attraction intermoléculaire est considérée comme une pression interne qui s'ajoute à la pression réelle.

☐ Équation d'état de Martin-Hou

Pour les fluides frigorigènes (corps purs), l'équation de Martin et Hou est souvent utilisée. Elle s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V-b} + \sum_{i=2}^{5} \frac{A_i + B_i T + D_i \exp(-kT)}{(V-b)^i} + \frac{A_6 + B_6 T + D_6 \exp(-kT)}{e^{ab'}(1 + ce^{ab'})} \quad [3.42]$$

☐ Équations d'état du viriel

Bien que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits lorsque la pression tend vers zéro (ce qui signifie que les interactions entre molécules tendent vers zéro), des écarts à ce comportement apparaissent rapidement pour la plupart des gaz réels. Pour décrire les faibles écarts par rapport à un comportement de gaz parfait, il est possible d'utiliser un développement du viriel. Un tel développement consiste à exprimer le facteur de compressibilité $z = \frac{Pv}{rT}$ en fonction de puissances de $\frac{1}{v}$ où v est le volume spécifique du gaz réel ; lorsque la pression tend vers zéro, v tend vers l'infini et $\frac{1}{v}$ tend vers zéro. On obtient :

$$z = \frac{Pv}{rT} = \left[1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \ldots\right] \quad [3.43]$$

où $B(T)$ est appelé le second coefficient du viriel, $C(T)$ le troisième coefficient du viriel, etc. Un tel développement, qui n'est valable que pour de petites valeurs de $\frac{1}{v}$ et donc pour de faibles pressions, est un prolongement de la loi des gaz parfaits (valable pour les très faibles pressions) vers des pressions modérées.

☐ Équation d'état généralisée : loi des états correspondants

Un moyen très utilisé de relier les propriétés thermodynamiques des gaz réels est de faire appel à la loi des états correspondants proposée par Van der Waals en 1873. Cette loi suggère que tous les corps purs gazeux obéissent à une même relation P, v, T quand leurs pressions, volumes massiques et températures sont comparés en termes d'états correspondants. Ces états correspondants (Figure 3.10) sont généralement définis comme des grandeurs réduites ramenées à un état de référence.

L'état de référence retenu est le point critique du corps pur. Nous avons vu précédemment que la température critique T_c était la température maximale à laquelle un corps peut exister en phase liquide et ce, quelle que soit la pression qui lui est appliquée. Le volume molaire $\bar{V}_c$ à T_c et P_c a la même valeur dans l'état liquide et dans l'état gazeux. Les grandeurs réduites sont donc :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \text{ pour la température réduite}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \text{ pour la pression réduite}$$

$$\bar{V}_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \text{ pour le volume molaire réduit.}$$

Lorsqu'elle s'applique, la loi des états correspondants nous indique que tous les gaz ont le même facteur de compressibilité z dans les mêmes conditions réduites :

$$z = f\left(T_r, P_r\right)$$

C'est ainsi que la valeur du facteur de compressibilité est une constante universelle au point critique :

$$z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = 0,27 \qquad [3.44]$$

Figure 3.10 – Loi des états correspondants (d'après Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem* **38**, pp. 803-806). $z = \frac{P\overline{V}}{RT}$



Tableau 3.6 – Valeurs des constantes critiques pour des gaz usuels (rappel : 1 atm ~ 10^5 Pa).

Corps	M	T_c (K)	P_c (10^6 Pa)	$\bar{V}_c$ (10^{-3} m^3/mol)	$\frac{P_c\bar{V}_c}{RT_c}$
H_2	2,016	33,3	1,30	0,0649	0,3
He	4,003	5,3	0,23	0,0578	0,3
CH_4	16,04	191,1	4,64	0,0993	0,29
NH_3	17,03	405,5	11,28	0,0724	0,24
H_2O	18,01	647,3	22,09	0,0568	0,23
Ne	20,18	44,5	2,73	0,0417	0,31
N_2	28,01	126,2	3,39	0,0899	0,29
C_2H_6	30,07	305,5	4,88	0,1480	0,28
O_2	31,99	154,8	5,08	0,0780	0,31
C_3H_8	44,09	370	4,26	0,1998	0,28
C_2H_5OH	46,07	516	6,38	0,1673	0,25
SO_2	64,06	430,7	7,88	0,1217	0,27
C_6H_6	78,11	562	4,92	0,2603	0,27
Kr	83,80	209,4	5,50	0,0924	0,29
R-134a	102,03	374,3	4,064	0,200	0,262
CCl_4	153,82	556,4	4,56	0,2759	0,27

pour les fluides normaux. Le grand intérêt de cette loi tient au fait qu'elle implique que si la fonction $z = f\left(T_r, P_r\right)$ était connue dans une large gamme de valeurs (T_r, P_r) pour un gaz donné, cela suffirait pour tous les gaz. La connaissance du point critique d'un gaz suffit pour connaître son équation d'état. C'est la raison pour laquelle on appelle cette équation d'état, équation d'état généralisée.

La validité de cette loi a été vérifiée pour une grande quantité de gaz usuels. Dans le tableau 3.6 sont données les valeurs des constantes critiques pour un certain nombre de gaz usuels. On constate que la valeur du facteur de compressibilité au point critique est dans tous les cas proche de 0,27; néanmoins des écarts de 10 % de part et d'autre de cette valeur sont observés.

☐ Équation d'état de Peng Robinson

Comme l'équation de Van der Waals, elle dépend de deux paramètres *a* et *b* et s'écrit :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 + 2b\bar{V} - b^2} \qquad [3.45]$$

Cette équation est retenue par de nombreux auteurs pour les vapeurs condensables.

☐ Équation d'état thermique

Avec le développement de l'informatique, sont apparues des équations d'état contenant de plus en plus de paramètres sans que ces paramètres aient un sens physique. C'est ainsi que pour certains nouveaux fluides frigorigènes, HFC, une équation thermique est utilisée :

$$P_r = \frac{T_r}{z_c v_r} + \sum_{i=1}^{25} \frac{a_i}{T_r^{n_i} v_r^{m_i}} \qquad [3.46]$$

T_r et v_r sont les grandeurs réduites et z_c est la valeur du coefficient de compressibilité au point critique.

Par exemple, pour le R-134a, les exposants m_i valent respectivement : 2, 2, 2, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 4, 4, 4, 5, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7, 8, 9, 9, 9; et les exposants n_i valent : 0, 1, 2, 3, 5, 0, 1, 2, 3, 0, 1, 2, 0, 1, 2, 0, 1, 2, 0, 1, 2, 1, 0, 1, 2.

Les coefficients a_i sont égaux à : 10,2; –33,12; 27,00; –9,34; 0,04; –32,53; 84,32; –53,63; 5,13; 78,12; –186,15; 105,09; –68,60; 163,80; –89,65; 28,41; –68,88; 34,76; –4,92; 13,40; –5,70; –0,61; 0,05; –0,08; 0,07.

3.4 Les phases condensées : liquides ou solides

À la différence des gaz qui sont dilués (grand volume massique) et compressibles, les liquides et les solides sont condensés (faible volume massique) et quasi incompressibles. À titre indicatif, nous donnons en annexe A les valeurs, pour plusieurs températures, des volumes massiques de l'eau pour les phases liquide et vapeur à l'état saturant (tableaux A.5 et A.7). Deux conclusions importantes peuvent être déduites de l'observation de ces valeurs :
- à l'exception de la proximité à l'état critique, le volume massique du liquide est très faible et pourra souvent être négligé ;
- les variations de ce volume massique sont très faibles et pourront souvent être négligées.

Ces deux observations ont des conséquences importantes pour les propriétés des phases condensées aussi bien liquides que solides. La première conséquence est que très souvent le terme Pv d'une phase condensée sera négligé sauf près du point critique, l'énergie interne et l'enthalpie sont alors égales :

$$h \approx u$$

La seconde conséquence est que la variation de volume sera négligée, ce qui conduit à l'hypothèse de fluide incompressible.

3.4.1 Le fluide incompressible

Cette approximation de fluide incompressible sera utilisée dans la suite de cet ouvrage si bien que nous allons la développer. Néanmoins, il faut noter qu'à la grande différence des lois de Mariotte et de Gay-Lussac qui ont conduit à l'équation d'état des gaz parfaits qui est totalement cohé-

rente d'un point de vue thermodynamique, en ce qui concerne les phases condensées, aucun modèle thermodynamique simplifié et cohérent n'existe. Ce sont seulement des approximations utiles et très largement pratiquées mais qui ne présentent pas de rigueur thermodynamique.

Pour un fluide incompressible, les variations de volume étant faibles, on en déduit :

$$\mathrm{d}v = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T \approx 0$$

En fait, c'est le terme $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ qui est à peu près nul alors que le terme $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ lié à la dilatation thermique, bien que faible, n'est pas tout à fait négligeable comme nous le verrons plus loin.

Si les termes $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$, $v\mathrm{d}P$ ainsi que $\mathrm{d}v$ sont négligés, de [2.40, 2.56 et 2.63], on déduit :

$$\begin{cases} c_P = c_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \approx c_v \\ \mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]\mathrm{d}P \approx c_P \mathrm{d}T \\ \mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right]\mathrm{d}v \approx c_v \mathrm{d}T \end{cases} \qquad [3.47]$$

Les capacités thermiques à volume et pression constants sont égales; l'énergie interne et l'enthalpie, comme dans le cas des gaz parfaits, ne dépendent que de la température mais maintenant l'énergie interne et l'enthalpie sont de plus égales car $Pv \approx 0$.

Avec ces approximations, considérons l'évolution réversible du système fermé déformable constitué par une masse unitaire de fluide incompressible. Au cours de cette évolution :

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - P\mathrm{d}v \approx T\mathrm{d}s \Rightarrow \mathrm{d}s \approx \frac{\mathrm{d}u}{T} \approx \frac{c_P \mathrm{d}T}{T} \Rightarrow s_2 - s_1 \approx c_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [3.48]$$

l'entropie est indépendante de la pression.

3.4.2 Limites du fluide incompressible – Fluide réel

En fait, nous allons montrer maintenant les limites de telles approximations et prouver que nous ne disposons pas, pour le fluide incompressible, d'un modèle thermodynamique cohérent. Considérons une compression adiabatique réversible, donc isentropique, d'un fluide incompressible. D'après [3.48], on en déduit que :

$$\mathrm{d}s = 0 \Rightarrow \mathrm{d}s \approx \frac{\mathrm{d}u}{T} \approx \frac{c_P \mathrm{d}T}{T} = 0 \Rightarrow \mathrm{d}T = 0$$

la compression isentropique est isotherme et de plus, dans la mesure où $\mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T$, la compression serait isenthalpique. Or, d'après la relation [2.52] :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{c_P}\beta v$$

Nos hypothèses $\beta \approx 0$ et $v \approx 0$ conduisent bien à $\mathrm{d}T = 0$ mais en fait, bien que petits, $\beta \neq 0$ et $v \neq 0$ et sont connus. Dans ces conditions, l'augmentation de température due à une compression peut être calculée simplement. Les variations de β et v avec la pression étant faibles, on obtient l'élévation de température ΔT associée à l'augmentation de pression ΔP. Par ailleurs, de la relation $\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P$, on déduit la variation d'enthalpie (en supposant le volume constant au cours de la compression) :

$$\Delta h = v\Delta P \quad \text{et} \quad \Delta T \approx \frac{T}{c_P}\beta v \Delta P$$

Ces variations de température et d'enthalpie sont certes faibles et l'hypothèse des fluides incompressibles nous dit qu'elles sont nulles, ce qui est vrai au premier ordre mais ne l'est pas en toute rigueur. Cet exemple permet de mettre en évidence le potentiel et les limites de cette approximation de fluide incompressible. Quoi qu'il en soit, les conclusions à tirer de ces résultats sont que le travail de compression isentropique ainsi que l'élévation de température d'un fluide incompressible lors d'une telle compression sont très faibles et peuvent éventuellement être négligés, ce qui est totalement différent de ce qui se produit avec un gaz.

3.5 Changements de phase

Tout corps ne peut exister que dans l'un des trois états (gazeux, liquide ou solide) ou dans un état résultant du mélange de ces états. Considérons un solide et étudions son évolution lorsqu'il est soumis à un chauffage à pression constante (Figures 3.1 et 3.2). L'apport de chaleur à pression constante se traduit par une augmentation d'enthalpie qui entraîne une élévation de température :

$$(\mathrm{d}H)_P = \delta Q \quad \text{avec} \quad (\mathrm{d}H)_P = C_P \mathrm{d}T$$

Dès que la température de fusion du solide est atteinte, le solide commence à fondre et, à partir de ce moment, un nouvel apport de chaleur n'entraîne plus une nouvelle augmentation de température mais la fusion d'une quantité supplémentaire de solide : c'est le phénomène de changement de phase qui se produit. Ce changement de phase s'effectue à pression et température constantes jusqu'à ce que la fusion du solide soit totale. Pendant cette période du changement de phase, il y a coexistence de l'état liquide et de l'état solide. Le changement d'enthalpie associé au changement de phase solide-liquide est appelé *chaleur latente massique de fusion* et est noté ΔH_f. Lorsque, au cours de ce changement de phase, la quantité de chaleur δQ est fournie au système à pression constante, on a :

$$(\mathrm{d}H)_P = \delta Q \quad \text{avec} \quad (\mathrm{d}H)_P = \mathrm{d}m\Delta H_f$$

où dm est la masse de solide fondue. Comme la température est constante, on en déduit que la capacité thermique est infinie :

$$(\mathrm{d}H)_P = \delta Q \quad \text{avec} \quad (\mathrm{d}H)_P = C_P \mathrm{d}T \qquad \mathrm{d}T = 0 \Rightarrow C_P = \infty$$

Lorsque la fusion est terminée, tout nouvel apport de chaleur va à nouveau provoquer une élévation de température du corps, maintenant à l'état liquide. Dès que la température d'ébullition (correspondant à la pression de l'expérience) est atteinte, l'évaporation du liquide commence et tout apport ultérieur de chaleur produira une évaporation supplémentaire à température et pression constantes jusqu'à ce que tout le liquide soit transformé en vapeur. L'augmentation d'enthalpie associée au changement de phase liquide-vapeur est appelée *chaleur latente d'évaporation* (ou *de vaporisation*) et est notée ΔH_v. L'apport ultérieur de chaleur va entraîner l'élévation de température de la vapeur.

La variation d'enthalpie lors d'un changement de phase (chaleur latente) est généralement beaucoup plus importante que la chaleur nécessaire pour chauffer le corps (chaleur sensible). Sur une courbe donnant la variation d'enthalpie lorsqu'on chauffe de la glace à pression atmosphérique, la fusion apparaît à 0 °C et l'ébullition à 100 °C. On observe une différence importante des chaleurs sensibles et latentes au cours du chauffage. La chaleur de fusion est nettement inférieure à la chaleur d'évaporation. La remarque sur l'importance relative des chaleurs sensibles et latentes vaut pour tous les corps ; néanmoins, le rapport (chaleur latente)/(chaleur sensible) est le plus fort pour les molécules fortement polaires comme l'eau (ou les alcools) qui ont des chaleurs latentes élevées.

Les changements successifs solide-liquide-vapeur décrits dans l'exemple présenté plus haut ne se produisent que pour des pressions supérieures à la pression du point triple et inférieures à celles du point critique. Le point triple est le seul point pour lequel les trois phases coexistent. Pour des pressions inférieures à la pression du point triple, le solide se sublime (il y a changement de phase de la phase solide vers la phase gazeuse sans passer par la phase liquide) ; c'est ce qu'on observerait si l'on chauffait de la glace sous une pression inférieure à 602 Pa correspondant au point triple de l'eau. La variation d'enthalpie associée à ce changement d'état (état solide-état gazeux) est appelée *chaleur de sublimation*.

La chaleur latente de sublimation est la somme des chaleurs latentes de fusion et de vaporisation :

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_f + \Delta H_v$$

3.5.1 Variation d'énergie interne

La variation d'énergie interne est donnée par :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \qquad [3.49]$$

Pour la transition liquide-vapeur, le produit PV en phase liquide est beaucoup plus faible que le produit PV en phase vapeur si bien que l'on peut le négliger :

$$\Delta U_{l-v} \cong \Delta H_{l-v} - \left(PV\right)_v \qquad [3.50]$$

où l'indice « l » se réfère à la phase liquide et l'indice « v » à la phase vapeur.

Le produit $(PV)_v$ est obtenu dès lors que l'on connaît l'équation d'état du gaz (gaz parfait, équation de Van der Waals, loi des états correspondants, etc.).

Pour la transition solide-liquide, le terme $\Delta(PV)$ est négligeable si bien que :

$$\Delta U_f \cong \Delta H_f \qquad [3.51]$$

3.5.2 Variation d'entropie

Le changement se produisant à température et pression constantes, la variation d'enthalpie est simplement égale à la chaleur échangée avec l'extérieur ; de plus si la transformation est réversible :

$$\delta Q = \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S$$

d'où :

$$\boxed{\Delta H_{1\to 2} = \Delta Q_{1\to 2} = T\Delta S_{1\to 2}} \qquad [3.52]$$

Au cours du changement de phase, la variation d'entropie est proportionnelle à la variation d'enthalpie, le facteur de proportionnalité étant la température.

3.5.3 La formule de Clapeyron

Considérons un système thermodynamique fermé auquel la température et la pression sont imposées et dans lequel coexistent deux phases à l'équilibre (liquide-vapeur ou solide-liquide ou encore solide-vapeur). Ce système peut être chauffé ou refroidi de façon réversible. Pour l'illustration, nous supposons qu'il s'agit de l'équilibre liquide vapeur mais le raisonnement vaudrait pour les autres équilibres. À un instant donné, nous supposons que le système comprend n_1 moles à l'état liquide et n_2 moles à l'état vapeur (Figure 3.11).

L'enthalpie libre de Gibbs, d'après [2.21], et le nombre total de moles du système sont donnés par :

$$\begin{cases} n = n_1 + n_2 \\ G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 \end{cases} \qquad [3.53]$$

Supposons que l'on chauffe, à température constante (et donc à pression constante), ce système fermé. Une partie du liquide va se vaporiser et on aura les variations des nombres de moles dans chaque état et de l'enthalpie libre données par :

$$\begin{cases} \mathrm{d}n = \mathrm{d}n_1 + \mathrm{d}n_2 = 0 \\ \mathrm{d}G = (\mu_1 - \mu_2)\mathrm{d}n_1 \end{cases} \qquad [3.54]$$

Or, dans le paragraphe 2.2.2, nous avons vu que la condition d'équilibre d'un système à pression et température constante s'écrit $\mathrm{d}G = 0$, ce qui donne :

$$\mathrm{d}G = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \qquad [3.55]$$

La condition pour qu'il y ait coexistence de deux phases à l'équilibre est donc que le potentiel chimique de chacune des phases soit égal.

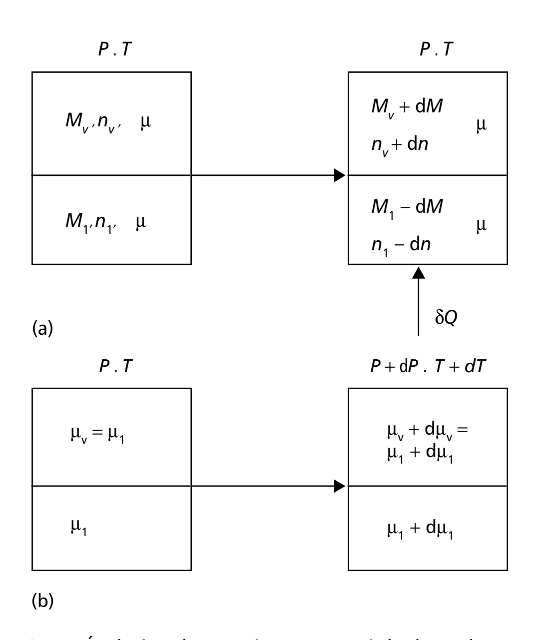


Figure 3.11 – Évolution d'un système composé de deux phases en équilibre (l'indice 2 dans le texte correspond à l'indice *v* sur la figure).
(a) Changement de phase à température et pression constantes.
(b) Évolution avec la température.

Considérons maintenant un déplacement de cet équilibre (Figure 3.11) dû à une variation de pression et/ou de température. Puisque l'équilibre est conservé, les potentiels chimiques des deux phases seront à nouveau égaux après le déplacement de l'équilibre, soit :

$$\mu_1 + d\mu_1 = \mu_2 + d\mu_2 \qquad [3.56]$$

qui conduit à :

$$d\mu_1 = d\mu_2 \qquad [3.57]$$

Mais, utilisant la relation différentielle du potentiel chimique [2.66] pour chacune des deux phases, on obtient :

$$\begin{cases} d\mu_1 = M(-s_1 dT + v_1 dP) \\ d\mu_2 = M(-s_2 dT + v_2 dP) \end{cases} \quad d\mu_1 = d\mu_2 \Rightarrow (s_1 - s_2)dT = (v_1 - v_2)dP \qquad [3.58]$$

soit, en utilisant [3.52] :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{h_1 - h_2}{T(v_1 - v_2)} \qquad [3.59]$$

L'équation [3.59] correspond à la forme générale de l'équation de Clapeyron pour un changement de phase. Considérons maintenant le cas particulier du changement de phase liquide-vapeur. Dans ce cas, si l'on affecte l'indice 2 au liquide et l'indice 1 à la vapeur, on obtient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} = \frac{h_v - h_l}{T(v_v - v_l)} \qquad [3.60]$$

À ce niveau, nous allons faire deux hypothèses importantes dans le cas du changement de phase liquide-vapeur :

– le volume de la phase liquide est négligeable par rapport au volume de la phase gazeuse,
– la vapeur se comporte comme un gaz parfait.

Avec ces deux hypothèses, le dénominateur de l'équation [3.60] se simplifie puisque :

$$v_v - v_l \approx v_v = \frac{rT}{P} \qquad [3.61]$$

si bien que [3.60] peut maintenant s'écrire :

$$\frac{dP}{P}\frac{T^2}{dT} \approx \frac{h_v - h_l}{r} = \frac{\Delta h_v}{r} \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{d\ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \approx -\frac{\Delta h_v}{r} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R}} \qquad [3.62]$$

où Δh_v est la chaleur latente massique et ΔH_v est la chaleur latente molaire.

Si l'on suppose que ΔH est une constante indépendante de la température, alors on peut intégrer l'équation [3.62] et on obtient :

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \qquad [3.63]$$

où A et B sont des constantes $\left(B = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R}\right)$. Antoine a proposé une modification à la forme simplifiée de la loi de Clapeyron :

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \qquad [3.64]$$

où A, B et C sont des constantes. Cette formule est appelée *équation d'Antoine*. Lorsque $C = 0$, on retrouve la forme simplifiée de la loi de Clapeyron.

■ Estimation des chaleurs latentes

Lorsqu'on ne dispose pas des tables donnant les chaleurs latentes, on peut les estimer grossièrement en utilisant quelques lois ou règles phénoménologiques.

C'est ainsi que pour la chaleur latente de vaporisation, la règle de Trouton prédit que la chaleur latente de vaporisation est proportionnelle à la température du point d'ébullition à pression atmosphérique :

$$\boxed{\Delta H_v = K T_{\text{eb.n}}} \qquad [3.65]$$

où $T_{\text{eb.n}}$ est la température d'ébullition normale (en degrés K) ou température d'ébullition à pression atmosphérique et ΔH_v est en kJ/kmol.

$K = 88$ kJ/kmol.K pour les liquides non polaires.

$K = 109$ kJ/kmol.K pour les liquides polaires (eau, alcools).

La précision de la règle de Trouton n'est que de 30 %. Néanmoins, c'est un bon point de repère pour un fluide dont on ne connaît absolument

pas la chaleur latente de vaporisation. Par exemple pour l'eau, on a $T_{\text{eb,n}} = 373$ K, ce qui conduit à $\Delta H_v = 40\,657$ kJ/kmol. En fait, la chaleur de vaporisation de l'eau à 0 °C est de 2 500 kJ/kg soit 45 000 kJ/kmol, ce qui correspond à la valeur obtenue par la règle de Trouton à 10 % près.

Pour la chaleur de fusion, par analogie avec la règle de Trouton, la règle de Honda prédit que, pour les métaux, la chaleur latente de fusion est proportionnelle à la température de fusion :

$$\text{métaux} \quad \boxed{\Delta H_f = 10\, T_f} \qquad [3.66]$$

où T_f est la température de fusion en degrés K et ΔH_f est en kJ/kmol.

En ce qui concerne les composés organiques et inorganiques, les corrélations conseillées sont les suivantes :

$$\text{composés inorganiques} \quad \boxed{\Delta H_f = 25\, T_f} \qquad [3.67]$$

$$\text{composés organiques} \quad \boxed{\Delta H_f = 40\, T_f} \qquad [3.68]$$

■ Titre du mélange diphasique

Dans un mélange diphasique, nous pouvons distinguer les masses de chacune des phases et définir un titre. Par exemple, considérons le mélange liquide-gaz. Nous définissons :

– M la masse totale du mélange fluide,
– M_l la masse de la phase liquide,
– M_v la masse de la phase vapeur.

Le titre x du mélange (titre en vapeur) est défini par la relation :

$$x = \frac{M_v}{M} \qquad [3.69]$$

Quelle que soit la grandeur extensive considérée (volume, enthalpie, énergie interne, entropie, etc.), on définit la grandeur massique du mélange diphasique g_m ainsi que les grandeurs massiques du liquide pur g_l et de la vapeur pure g_v.

Puisque la grandeur est extensive, on a :

$$G = G_l + G_v$$

soit :

$$Mg_m = M_l g_l + M_v g_v \qquad [3.70]$$

En divisant [3.70] par M et en tenant compte de la définition de x, on obtient :

$$g_m = (1-x)g_l + xg_v$$

soit :

$$\boxed{x_v = \frac{g_m - g_l}{g_v - g_l}} \text{ ou } x_l = 1 - x_v = \frac{g_v - g_m}{g_v - g_l} \qquad [3.71]$$

Cette règle, connue sous le nom de *règle des leviers*, est excessivement utilisée pour estimer les valeurs des grandeurs massiques (volume, enthalpie, entropie, etc.) des mélanges diphasiques. Appliquant ainsi l'équation [3.71] aux volume, enthalpie et entropie massiques, on obtient :

$$\boxed{x_v = \frac{v_m - v_l}{v_v - v_l}} ; \boxed{x_v = \frac{h_m - h_l}{h_v - h_l}} ; \boxed{x_v = \frac{s_m - s_l}{s_v - s_l}} \qquad [3.72]$$

Attention

Cette règle s'applique au volume massique mais elle ne s'applique pas à la masse volumique.

3.6 Propriétés thermodynamiques et diagrammes des corps purs

L'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie étant des variables d'état, leurs variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final et sont indépendantes du chemin suivi. Le calcul des variations de l'enthalpie est consi-

déré car cette grandeur d'état joue un rôle particulièrement important dans le calcul de bilans (la démarche serait la même pour le calcul des variations d'énergie interne ou d'entropie). Nous allons d'abord considérer le cas simple d'une transformation sans changement de phase.

3.6.1 Variations d'enthalpie au cours d'une transformation sans changement de phase

■ Cas du gaz

Considérons un système qui évolue entre un état 1 et un état 2, l'état 1 est un état de référence à pression nulle et température T_0 et l'état 2 est un état quelconque. Nous allons considérer un chemin particulier décrivant l'isobare à pression nulle qui amène le gaz de la température T_0 à la température T de l'état 2 puis l'isotherme à la température T qui amène le gaz de la pression nulle à la pression P. Nous allons utiliser les relations [2.56, 2.63 et 3.11] introduites plus haut :

$$\begin{cases} \mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T + \left[v - T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] \mathrm{d}P & \text{[a]} \\ \mathrm{d}u = c_v \mathrm{d}T + \left[T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] \mathrm{d}v & \text{[b]} \\ c_P = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \text{gaz parfait} & \text{[c]} \end{cases} \qquad [3.73]$$

Pour le calcul de l'enthalpie, l'intégration de la relation [3.73] est effectuée en deux temps :

– dans un premier temps, l'intégration du terme $c_P \mathrm{d}T$ est effectuée à pression nulle constante entre T_0 et T si bien que la relation [3.73c] donnant le c_P en fonction de la température uniquement peut être utilisée ;
– ensuite, dans un second temps, l'intégration à température constante du terme $\left[v - T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] \mathrm{d}P$ s'effectue en utilisant l'équation d'état ;
– enfin, les deux termes s'additionnent.

■ Cas d'une phase condensée (liquide ou solide)

La démarche est plus simple si l'hypothèse du fluide incompressible est retenue. En effet, nous avons simplement :

$$\mathrm{d}u \approx c_v \mathrm{d}T \quad \text{et} \quad \mathrm{d}h \approx c_P \mathrm{d}T$$

L'intégration s'effectue entre les deux températures.

3.6.2 Variations d'enthalpie au cours d'une transformation avec changement de phase

Dans le cas d'un changement de phase d'un corps pur, nous avons vu qu'il y a variation d'enthalpie à température constante. Pour le calcul de la variation d'enthalpie au cours d'une transformation comportant un changement de phase, on décompose le chemin thermodynamique en plusieurs parties, une partie correspondant au(x) changement(s) de phase plus des parties sans changement de phase.

3.6.3 Diagrammes thermodynamiques

L'état intensif d'un corps pur étant divariant, il est possible de représenter les propriétés de cet état intensif dans un plan en utilisant deux variables. Avec le formalisme introduit plus haut, il est maintenant possible de construire ces diagrammes pour les corps purs en tenant compte des changements de phase. Les diagrammes les plus fréquemment utilisés sont les suivants :

– diagramme (P, v) (diagramme de Clapeyron) ;
– diagramme (T, s) (diagramme entropique) ;
– diagramme (h, s) (diagramme de Mollier) ;
– diagramme $(\log P, h)$ (diagramme des frigoristes).

■ Diagramme de Clapeyron (Figure 3.12)

Dans un tel diagramme, la pression est portée en ordonnée et le volume massique est porté en abscisse. La courbe de changement de phase liquide-vapeur est une courbe en cloche : à l'intérieur de cette courbe se situe le domaine diphasique de coexistence entre les deux phases alors

que vers les grands volumes massiques, on trouve la vapeur et vers les volumes faibles se situe le liquide. En dessous du point critique, une isotherme comprend trois parties : aux faibles volumes massiques, l'isotherme est proche d'une isochore (liquide peu compressible), dans le domaine diphasique, l'isotherme est une isobare et dans le domaine de la vapeur, l'isotherme tend vers une hyperbole lorsque le volume croît.

L'intérêt de ce diagramme est que, pour une transformation réversible cyclique et fermée, l'aire comprise à l'intérieur de la figure décrite par le cycle donne le travail échangé avec l'extérieur.

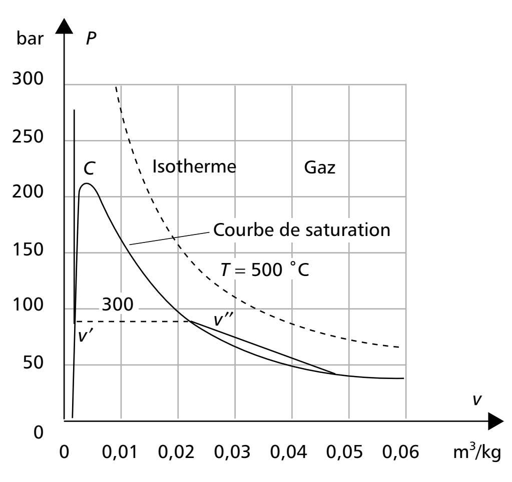


Figure 3.12 – Diagramme de Clapeyron.

■ Diagramme entropique (Figure 3.13)

L'entropie est portée en abscisse et la température en ordonnée. Dans un tel diagramme, l'aire comprise à l'intérieur de la figure décrite par un cycle réversible fermé donne la chaleur échangée avec l'extérieur. On obtient à nouveau une courbe en cloche, le domaine diphasique de

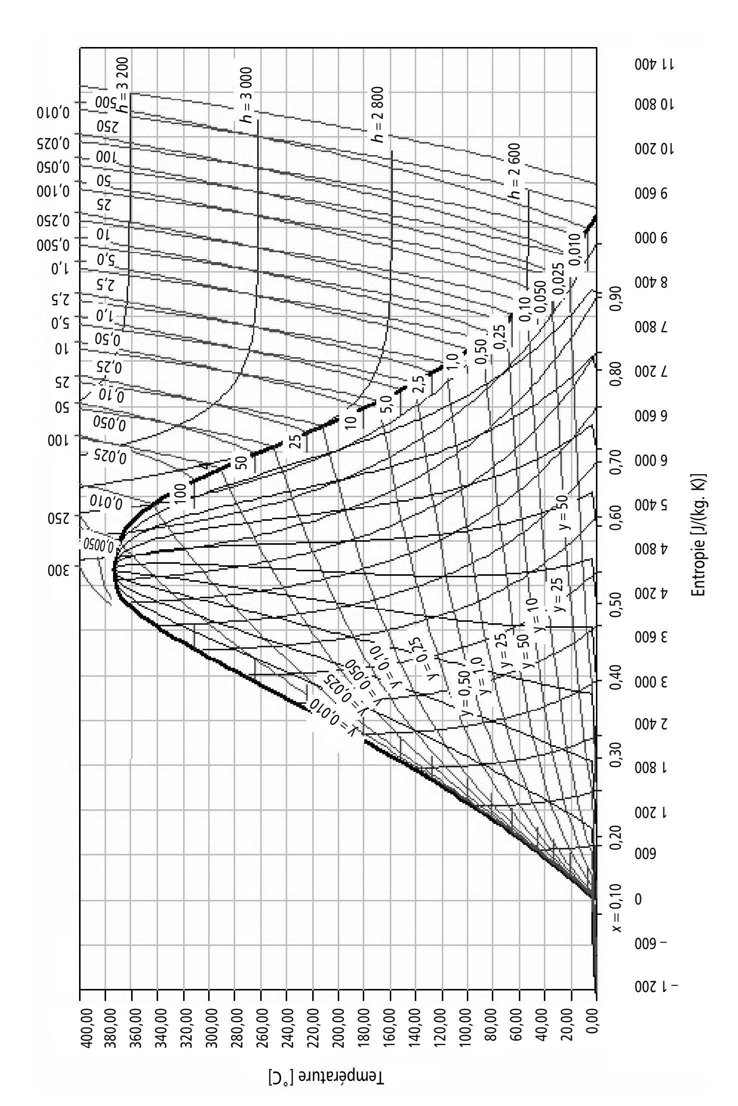


Figure 3.13 – Diagramme entropique de l'eau.

coexistence entre les deux phases se situe à nouveau sous la courbe en cloche.

Sur la figure 3.13, à faible pression (à droite sur le diagramme), on constate que les isenthalpes sont des isothermes, ce qui prouve que le comportement de la vapeur se rapproche du comportement d'un gaz parfait.

■ Diagramme de Mollier (Figure 3.14)

L'entropie est à nouveau portée en abscisse mais maintenant, c'est l'enthalpie qui est portée en ordonnée. Ce diagramme présente l'avantage, pour l'analyse des systèmes ouverts, de donner directement, par simple lecture sur l'axe des ordonnées, les variations d'enthalpie pour les transformations réversibles aussi bien que pour les transformations irréversibles.

■ Diagramme des frigoristes (Figure 3.15)

Le logarithme de la pression est porté en ordonnée et l'enthalpie est portée en abscisse. Comme dans le cas du diagramme de Mollier, les variations d'enthalpie sont obtenues par simple lecture mais, cette fois, sur l'axe des abscisses. Dans un tel diagramme, les isobares sont des droites horizontales alors que les isenthalpes sont des droites verticales. Pour un corps pur, au-dessous de la courbe de saturation, les courbes isothermes sont, comme les courbes isobares, des segments de droite horizontaux.

Une propriété remarquable de ce diagramme tient au fait que la différence des ordonnées est proportionnelle au rapport de compression, en effet, la relation :

$$\log P_2 - \log P_1 = \log \frac{P_2}{P_1} \qquad [3.74]$$

montre que dans une compression (ou une détente) la différence des ordonnées ne dépend que du rapport des pressions et non de la pression à laquelle s'effectue cette compression (ou détente).

Les propriétés thermodynamiques des principaux fluides sont actuellement disponibles sous différentes formes : diagrammes, tables et logiciels.

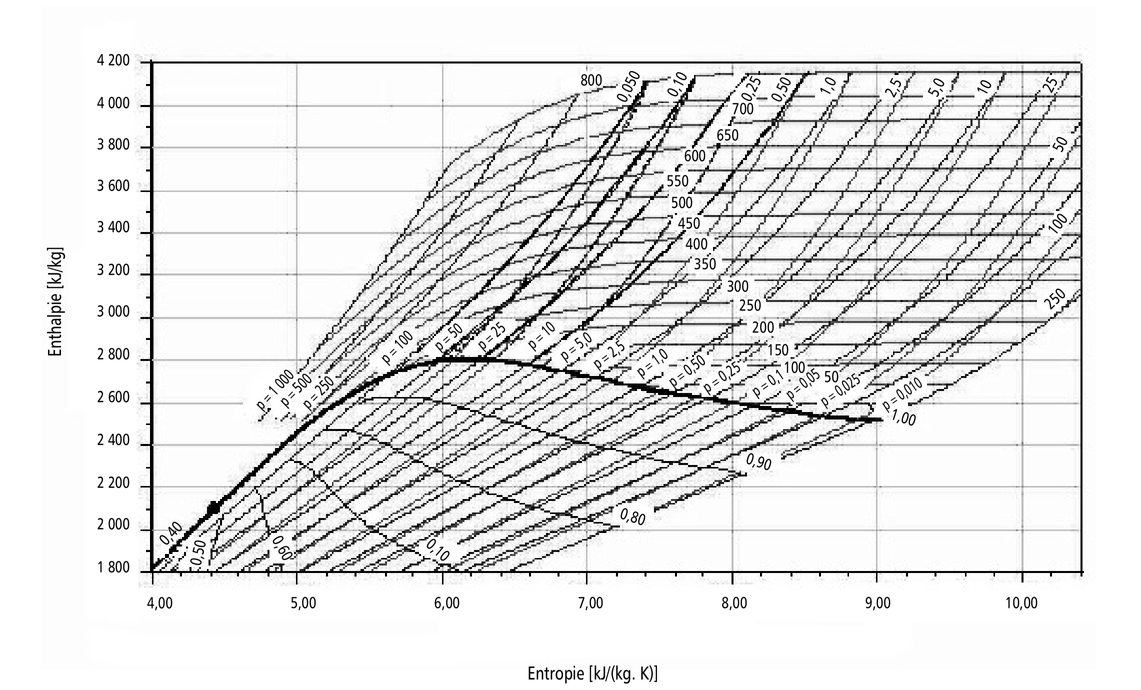


Figure 3.14 – Diagramme de Mollier de l'eau.

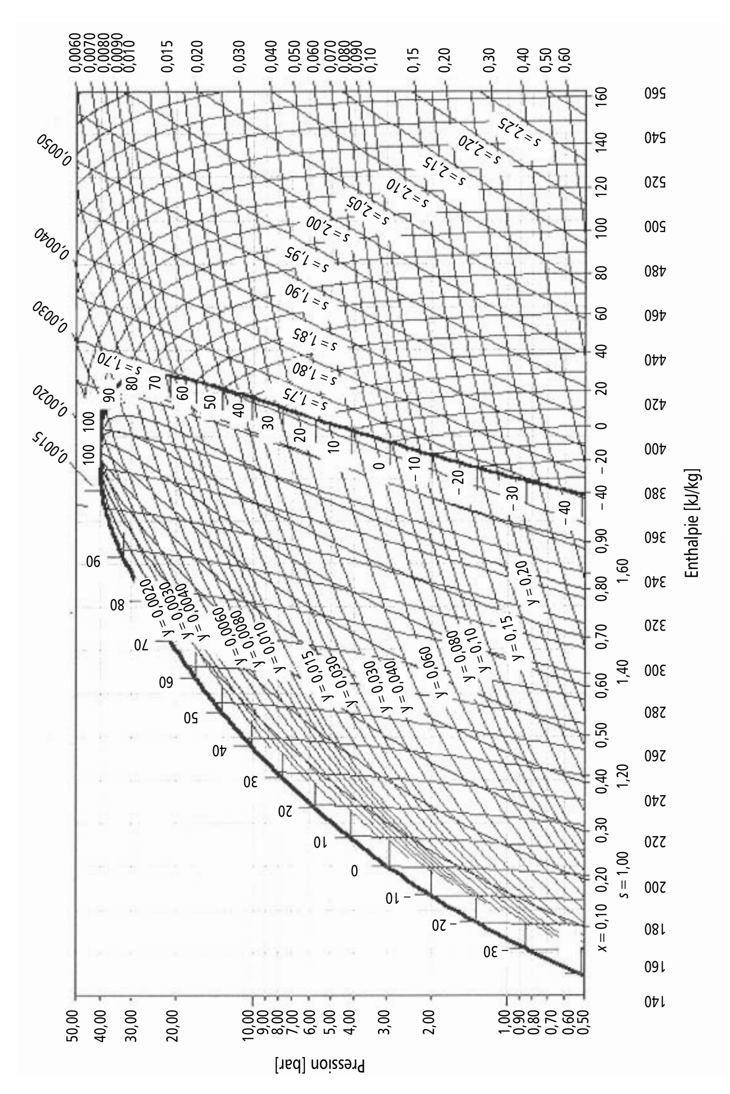


Figure 3.15 – Diagramme des frigoristes du R-134a.

Attention

Il faut être bien conscient que l'enthalpie et l'entropie sont définies à une constante près et que donc les différents auteurs ne prennent pas toujours la même référence pour définir le zéro. Dans ces conditions, pour une application donnée, il faut impérativement utiliser la même source pour éviter des erreurs. Par exemple, on ne doit pas utiliser un diagramme pour calculer certains points, une table pour en calculer d'autres et enfin un logiciel pour calculer les derniers sans vérifier que les origines sont les mêmes. De la rigueur est indispensable pour ces calculs.

3.7 Compression et détentes adiabatiques

Parmi les évolutions élémentaires, la détente adiabatique réversible ou irréversible tient une place importante dans la thermodynamique énergétique. On la rencontre en effet dans le cycle de Carnot mais également dans différents cycles moteurs et de réfrigération. La détente adiabatique est également importante dans les machines tournantes et dans les moteurs à réaction. À titre d'exemple d'application des concepts introduits plus haut, nous allons maintenant rapidement passer en revue les différentes détentes adiabatiques que ce soit en système fermé ou en système ouvert. Nous allons ainsi voir que si certaines détentes adiabatiques sont isentropiques, d'autres peuvent être isenthalpiques. Ces exemples nous permettront également d'utiliser quelques-unes des propriétés importantes des gaz parfaits rappelées plus haut.

Rappelons d'abord qu'une transformation adiabatique n'est pas une transformation thermodynamique typique : en effet la chaleur n'étant pas une fonction d'état, préciser que la transformation est adiabatique est suffisant pour utiliser le premier principe mais insuffisant pour utiliser le second. En général, il est nécessaire d'avoir une information supplémentaire sur la génération d'entropie pour pouvoir tirer tout le bénéfice du second principe.

3.7.1 Détente (compression) adiabatique d'un fluide en système fermé

Détente (compression) réversible d'un fluide

Il a été vu précédemment qu'une transformation (détente ou compression) adiabatique réversible conduit à :

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}} = \mathrm{d}S = 0 \qquad [3.75]$$

Une détente adiabatique réversible de fluide dans un système fermé est isentropique.

Si de plus le fluide est un gaz parfait, nous pouvons utiliser les relations [3.25 et 3.26] obtenues pour les transformations isentropiques de gaz parfaits :

$$Pv^{\gamma} = \text{constante} \quad \text{et} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}$$

Une détente et une compression adiabatiques réversibles sont représentées figures 3.16a et 3.17a.

Détente (compression) irréversible d'un fluide

Si la transformation est irréversible, l'entropie étant une fonction d'état, sa variation entre deux états thermodynamiques donnés (états 1 et 2) est toujours donnée par :

$$s_2 - s_1 = \Delta_e s + \Delta_i s \qquad [3.76]$$

où $\Delta_e s = \int_1^2 \frac{\delta Q}{\mathrm{T}} = 0$ car la transformation est adiabatique et $\Delta_i s > 0$ car la transformation est irréversible. On obtient :

$$s_2 - s_1 = \Delta_i s \;\; \text{avec} \;\; \Delta_i s > 0 \qquad [3.77]$$

La variation dans un diagramme (T, s) est portée sur la figure 3.16b pour une détente adiabatique irréversible et sur la figure 3.17b pour une compression adiabatique irréversible. L'aire $T\Delta_i s$ correspond à de la chaleur non utilisable.

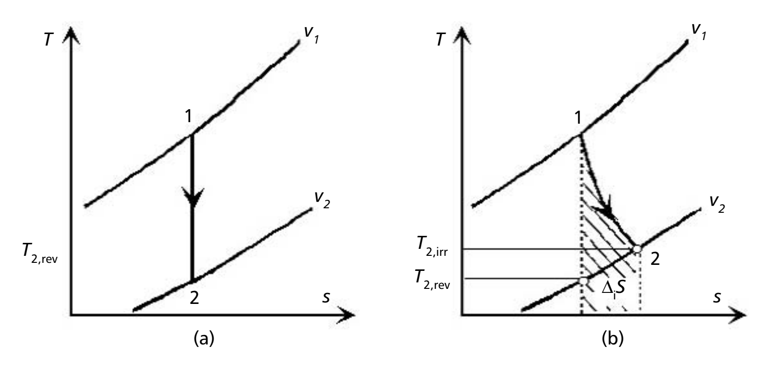


Figure 3.16 – Détentes adiabatiques dans un diagramme (T, s).
(a) Détente réversible. (b) Détente irréversible ($T_{2irr} > T_{2rev}$) ;
la zone hachurée correspond à de la chaleur non utilisable.

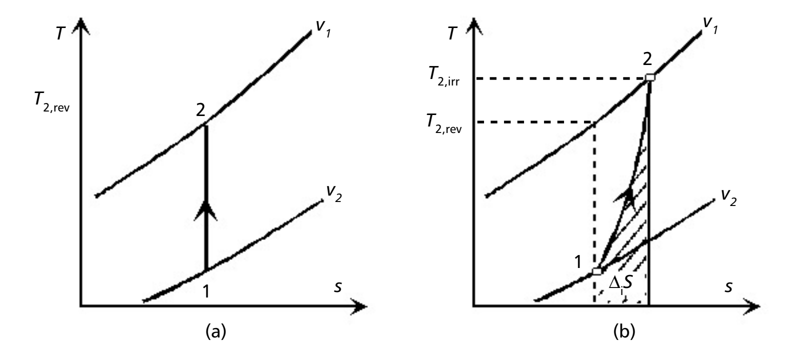


Figure 3.17 – Compressions adiabatiques dans un diagramme (T, s).
(a) Compression réversible. (b) Compression irréversible ($T_{2irr} > T_{2rev}$) ;
la zone hachurée correspond à de la chaleur non utilisable.

3.7.2 Détente adiabatique d'un fluide en système ouvert

Nous allons considérer deux situations différentes : le cas où la détente s'effectue au travers d'une machine tournante (nous venons de voir le cas où la détente s'effectue dans une machine alternative, le piston vu précédemment), auquel cas du travail mécanique est produit, et le cas où la détente s'effectue avec laminage au travers d'une vanne (détendeur), auquel cas aucun travail mécanique n'est produit mais des frottements dissipatifs peuvent se produire.

■ Détente (compression) adiabatique dans une machine tournante

Considérons la machine tournante (Figure 3.18), l'écoulement s'effectue en régime permanent, les débits de fluide en entrée et en sortie du détendeur sont égaux et constants. La détente est adiabatique donc $\dot{Q} = 0$, supposant les variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables, on peut donc utiliser les équations [1.34 et 1.59] qui s'écrivent :

$$\dot{W} = \dot{m}h_s - \dot{m}h_e \quad \text{et} \quad P(s) = \dot{m}s_s - \dot{m}s_e \geq 0$$

Pour un écoulement réversible, on a $P(s) = 0$: la détente est isentropique et la variation d'enthalpie donne le travail produit.

Un rendement isentropique est défini : c'est le rapport entre le travail produit dans une détente irréversible et dans une détente réversible :

$$\text{détente} \quad \boxed{\eta_{is} = \frac{\left|\dot{W}_{\text{irr}}\right|}{\left|\dot{W}_{\text{rev}}\right|} = \frac{h_{s,\text{irr}} - h_e}{h_{s,\text{rev}} - h_e}} \qquad [3.78]$$

Cette dernière relation, très utile, permet de calculer les conditions de sortie d'une machine tournante irréversible si l'on connaît le rendement isentropique. Par exemple, si l'on connaît le rapport de compression, connaissant l'enthalpie et la pression de sortie, on peut déterminer la température de sortie à l'aide d'une table ou d'un diagramme.

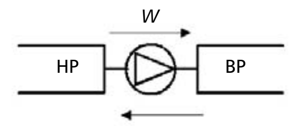


Figure 3.18 – Machine tournante produisant du travail mécanique à partir d'une détente adiabatique : la détente peut être réversible et la compression adiabatique est possible au travers d'une machine tournante, il suffit de remplacer la machine tournante motrice par un compresseur.

Un raisonnement équivalent peut être tenu pour la compression adiabatique. Dans le cas irréversible, le travail à fournir est plus grand que dans le cas réversible et le rendement isentropique est défini par :

compression :

$$\eta_{is} = \frac{\dot{W}_{\text{rev}}}{\dot{W}_{\text{irr}}} = \frac{h_{s,\text{rev}} - h_e}{h_{s,\text{irr}} - h_e} \quad [3.79]$$

Détente adiabatique au travers d'une vanne de laminage

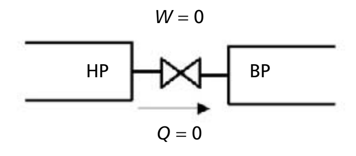


Figure 3.19 – Vanne de laminage séparant le côté haute pression (HP) du côté basse pression (BP) du fluide lors d'une détente adiabatique : la détente est irréversible et la compression adiabatique est impossible au travers d'une telle vanne.

Considérons maintenant l'écoulement d'un fluide dans un détendeur (vanne de laminage séparant le côté HP [haute pression] du côté BP [basse pression] d'un circuit) qui est notre système ouvert (Figure 3.19). L'écoulement s'effectue en régime permanent, les débits de fluide en entrée et en sortie du détendeur sont égaux et constants. La détente est adiabatique donc $\dot{Q} = 0$, de plus aucun travail mécanique n'est produit par la détente de sorte que $\dot{W} = 0$. Supposant les variations d'énergies cinétique et potentielle négligeables, le premier principe d'après [1.32] s'écrit :

$$\dot{m}h_e = \dot{m}h_s$$

Dans un système ouvert dans lequel la variation d'énergie cinétique est négligeable, une détente adiabatique réversible de fluide au travers d'une vanne de laminage est isenthalpique.

Pour le second principe, une observation de bon sens s'impose : lorsqu'un côté HP est séparé d'un côté BP par une vanne, l'ouverture de la vanne ne peut provoquer le déplacement du fluide que de la HP vers la BP, l'inverse est impossible. Ceci est un critère indiquant que l'écoulement est irréversible. La relation [1.59] s'écrit donc :

$$P(s) = \dot{m}(s_s - s_e) \geq 0 \qquad [3.80]$$

Une détente adiabatique au travers d'une vanne de laminage est donc une détente isenthalpique avec production d'entropie donnée par la relation [3.80].

☐ Gaz parfait

Si le fluide est un gaz parfait, l'enthalpie ne dépendant que de la température, la constance de l'enthalpie entraîne que la détente est isotherme. Mais la variation d'entropie d'un gaz parfait à température constante est donnée par :

$$s_s - s_e = -r \ln \frac{P_s}{P_e} \qquad [3.81]$$

La détente adiabatique d'un gaz parfait au travers d'une vanne de laminage conduit à :

$$P(s) = \dot{m} r \ln \frac{P_e}{P_s} \qquad [3.82]$$

☐ Gaz réel : détente de Joule-Thomson

Lorsque le fluide est un gaz réel, l'enthalpie dépend de la pression, une détente isenthalpique (voir relation (2.60)) conduit à :

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P}\right)_h = -\frac{\left(\dfrac{\partial h}{\partial P}\right)_T}{c_p} \qquad [3.83]$$

Ce coefficient de Joule-Thomson peut être positif ou négatif suivant les conditions opératoires. Lorsque ce coefficient est positif, cela signifie qu'une détente du fluide produit un abaissement de température du fluide. Cet effet est utilisé pour la liquéfaction de certains gaz (voir le cycle de Linde, chapitre 5).

Pour un gaz donné, la courbe $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = 0$ porte le nom de *courbe d'inversion*, elle délimite la région où la détente entraîne un refroidissement de celle où elle entraîne un échauffement.

4 • PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES

4.1 Solutions idéales

La notion de solution idéale (aussi bien pour les liquides que pour les gaz) a déjà été introduite au chapitre 2. C'est une solution dans laquelle les grandeurs molaires partielles sont égales aux grandeurs molaires du corps pur correspondant. Physiquement, cela signifie que le mélange n'introduit pas d'interaction supplémentaire entre molécules d'espèces différentes. Dans ce cas, on a, pour toute grandeur extensive, à T et P constantes :

$$Z = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{z}_i = \sum_{i=1}^{C} n_i \bar{Z}_i \quad \text{solution idéale}$$

Les grandeurs d'excès sont nulles dans le cas d'une solution idéale. On a ainsi pour le volume molaire :

$$\bar{V} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B + \ldots = \sum_i x_i \bar{V}_i \qquad [4.1]$$

où l'indice i correspond au composant i, x_i est la fraction molaire du composant i, $x_i = \dfrac{n_i}{\sum_i n_i}$ et $\bar{V}_i$ est le volume molaire du corps pur i dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange.

$\bar{V}$ est le volume d'une mole de mélange (c'est le volume molaire moyen du mélange).

Des relations équivalentes existent pour l'enthalpie, l'énergie interne, etc.

4.1.1 Mélange de gaz parfaits

Un mélange de gaz parfaits représente un cas particulier de solution idéale.

■ Loi de Dalton

La théorie du mélange des gaz parfaits est basée sur l'affirmation de Dalton qui stipule que les gaz n'interagissent pas ; l'énoncé de la loi de Dalton est le suivant : « *La pression, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie d'un mélange de gaz parfaits sont respectivement égales à la somme des pressions partielles, des énergies internes partielles, des enthalpies partielles et des entropies partielles qu'auraient les gaz constituants s'ils occupaient seuls le volume total à la température du mélange* ».

Considérons un mélange de C composants gazeux (nombre de moles n_i par constituant et nombre total de moles n) occupant le volume V sous la pression totale P et à la température T. La notion de pression partielle du composant i est définie comme étant la pression qu'aurait le composant i s'il était seul à occuper le volume V. Appliquer la loi de Mariotte-Gay-Lussac au gaz à un constituant ainsi qu'au mélange conduit à :

$$P_i V = n_i RT \qquad PV = nRT = RT\sum_i n_i \tag{4.2}$$

La loi de Dalton nous dit que la pression totale est la somme des pressions partielles :

$$P = \sum_i P_i \tag{4.3}$$

La pression partielle relative est égale à la fraction molaire du composant puisque :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i \tag{4.4}$$

■ Les fonctions d'état *U* et *H*

Considérons maintenant l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie du mélange. La loi de Dalton nous dit que chacune de ces quantités pour le mélange est la somme des contributions des C espèces si elles occupaient le volume seules, soit :

$$U = \sum_i U_i \quad H = \sum_i H_i \quad S = \sum_i S_i \qquad [4.5]$$

où les U_i, H_i, S_i représentent les valeurs de l'énergie interne, de l'enthalpie libre, de l'entropie de l'espèce i si elle occupait seule le volume V à la température T du mélange. D'après la loi de Dalton nous savons que chaque espèce seule serait à la pression partielle P_i. Par ailleurs, U, H et S étant des grandeurs extensives, nous pouvons utiliser la définition des grandeurs molaires pour l'énergie interne ($\bar{U}$), l'enthalpie ($\bar{H}$) et l'entropie ($\bar{S}$) des corps purs, nous obtenons alors :

$$U = \sum_i U_i = \sum_i n_i \bar{U}_i \quad H = \sum_i H_i = \sum_i n_i \bar{H}_i \quad S = \sum_i S_i = \sum_i n_i \bar{S}_i \qquad [4.6]$$

où les $\bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i$ représentent les valeurs molaires de l'énergie interne, de l'enthalpie libre, de l'entropie du corps pur i s'il occupait seul le volume V à la température T du mélange.

Les capacités thermiques molaires des mélanges sont également additives puisque :

$$\begin{cases} c_v^m = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \left(\dfrac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_{V,n_i} = \sum_i x_i c_{v,i}^m \\ c_P^m = \dfrac{1}{n}\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \left(\dfrac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \sum_i x_i c_{P,i}^m \end{cases} \qquad [4.7]$$

Pour l'énergie libre de Gibbs qui joue un rôle particulièrement important dans l'étude des équilibres thermodynamiques des mélanges, on obtient :

$$G = H - TS = \sum_i U_i - T\sum_i S_i = \sum_i n_i \left(h_i - Ts_i\right) = \sum_i n_i \mu_i \qquad [4.8]$$

où le potentiel chimique de chaque constituant est celui qu'aurait le constituant à l'état de corps pur dans le volume V à la même température.

■ Entropie de mélange des gaz parfaits

Pour un gaz parfait, l'enthalpie et l'énergie interne ne dépendent pas de la pression, contrairement à l'entropie. C'est la raison pour laquelle l'entropie du mélange mérite un traitement particulier. Dans la suite, nous distinguerons « l'entropie du mélange » qui représente effectivement l'entropie du mélange et « l'entropie de mélange » qui est la valeur d'excès pour l'entropie du mélange. Considérons un volume V constitué de deux compartiments V_A et V_B séparés par une paroi imperméable ; chaque compartiment contient un gaz pur, respectivement A et B dans les mêmes conditions de température T et de pression P. Mettons les deux compartiments en communication en ôtant la paroi et attendons suffisamment longtemps que l'équilibre soit atteint (Figure 4.1). La transformation, que nous appellerons transformation 1, est spontanée sans échange de travail mécanique avec l'extérieur et nous obtenons un mélange homogène A + B. Comme la solution est idéale, la pression finale est la même pression P que la pression initiale commune dans chaque compartiment. Par ailleurs, d'après [4.5], on a pour l'enthalpie :

$$H_{A+B} = n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B = H_A + H_B \quad [4.9]$$

Or, pour le système fermé A + B constitué de deux sous-systèmes et évoluant à pression constante :

$$\delta Q = \mathrm{d}H$$

n_A V_A P	n_B V_B P	→	P $n_A + n_B$ $V_A + V_B$

Figure 4.1 – Mélange de deux gaz.

La variation d'enthalpie étant nulle, il n'y a pas d'effet thermique.

Suivant la loi de Dalton, reprise par Gibbs et nommée théorème de Gibbs, qui stipule que « l'entropie d'un mélange de gaz parfaits est la somme des entropies que chaque gaz aurait s'il occupait seul le volume total V à la température T », considérons maintenant une transformation, appelée transformation 2 au cours de

laquelle l'état final est le même que celui de la transformation 1 mais l'état initial correspond à la formulation de Gibbs. Cet état initial est constitué de deux compartiments de même volume égal au volume final et à la température finale et contenant le nombre de moles de chaque espèce. En fait, alors que dans la figure 4.1, la transformation est spontanée, en suivant la procédure du théorème de Gibbs, il faudrait fournir du travail pour comprimer chacun des gaz afin de l'amener de sa pression partielle P_i à la pression totale P. Ces compressions entraîneraient chacune un échauffement de chaque gaz si bien que la procédure est beaucoup plus complexe. Ici, nous nous contenterons de considérer l'état initial et l'état final que nous supposerons identiques avec les deux procédures. La différence de procédure entre celle décrite par le théorème de Gibbs et celle correspondant au cas considéré plus haut (Figure 4.1) est illustrée sur la figure 4.2. Les entropies initiales des compartiments A et B dépendent de la pression existant dans chaque compartiment. Dans le cas du mélange à pression constante, les entropies des deux compartiments, $S_A(P, T)$ et $S_B(P, T)$, ainsi que l'entropie totale de l'état initial, $S_i^1(P,T)$, sont données respectivement par :

$$\begin{aligned} S_A(P,T) &= n_A\overline{S}_A(P,T) \\ S_B(P,T) &= n_B\overline{S}_B(P,T) \end{aligned} \qquad S_i^1 = n_A\overline{S}_A(P,T) + n_B\overline{S}_B(P,T) \quad [4.10]$$

où $\overline{S}_A(P,T)$ et $\overline{S}_B(P,T)$ sont respectivement les entropies molaires des corps purs A et B à la température T et à la pression P.

Dans le cas de la transformation 2, chacun des deux gaz occupe le volume total à l'état initial si bien que, pour les compartiments correspondant au théorème de Gibbs, nous avons l'entropie initiale dans chaque compartiment, $S_A^0(P_A,T)$ et $S_B^0(P_B,T)$, ainsi que l'entropie totale de l'état initial, S_i^2, données par :

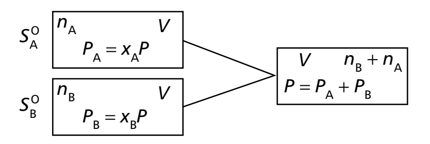
$$\begin{aligned} S_A^0(P_A,T) &= n_A\overline{S}_A^0(P_A,T) \\ S_B^0(P_B,T) &= n_B\overline{S}_B^0(P_B,T) \end{aligned} \qquad S_i^2 = n_A\overline{S}_A(P_A,T) + n_B\overline{S}_B(P_B,T) \quad [4.11]$$

où les pressions partielles P_A et P_B sont celles existant dans chaque compartiment de volume V. Il faut noter ici la différence de comportement

n_A V_A P | n_B V_B P — P $n_A + n_B$ $V_A + V_B$

S_A S_B $S = S_A + S_B + \Delta S_A + \Delta S_B$

Mélange à pression constante



Mélange à volume constant (théorème de Gibbs)

Figure 4.2 – Différence entre l'entropie de mélange à pression constante et le théorème de Gibbs à volume constant.

entre l'entropie qui dépend de la pression et l'enthalpie ou l'énergie interne qui ne dépendent pas de la pression et pour lesquelles ce type d'analyse conduirait à des conclusions très différentes.

D'après le théorème de Gibbs, l'entropie S_m du mélange est égale à l'entropie S_i^2 de l'état initial si bien que l'entropie de mélange ΔS définie comme la différence entre l'entropie du mélange et la somme des entropies des deux compartiments A et B à pression P est donnée par :

$$\Delta S = S_m - S_i^1 = S_i^2 - S_i^1$$
$$\Delta S = n_A\left[\bar{S}_A(P_A, T) - \bar{S}_A(P, T)\right] + n_B\left[\bar{S}_B(P_B, T) - \bar{S}_B(P, T)\right] \quad [4.12]$$

Or, pour un gaz parfait, à température constante, on a :

$$\bar{S}_A(P_A) - \bar{S}_A(P) = -R\ln\frac{P_A}{P} \text{ et } \bar{S}_B(P_B) - \bar{S}_B(P) = -R\ln\frac{P_B}{P} \quad [4.13]$$

L'entropie de mélange ΔS s'écrit donc :

$$\Delta S = -R\left(n_A \ln \frac{P_A}{P} + n_B \ln \frac{P_B}{P}\right) \qquad [4.14]$$

On peut introduire la composition molaire x de chaque espèce dans la phase gazeuse $\left(x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} ; x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}\right)$ et, tenant compte de $P_A = x_A P$ et $P_B = x_B P$, l'entropie de mélange pour une mole de mélange s'écrit alors :

$$\frac{\Delta S}{n} = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) = -R\sum_i x_i \ln x_i \qquad [4.15]$$

Pour un nombre quelconque de composants dans le mélange, la loi générale est :

$$\boxed{\frac{\Delta S}{nR} = -\sum_i x_i \ln x_i} \qquad [4.16]$$

Dans la mesure où x_i est inférieur à 1, $\ln x_i$ est négatif et l'entropie de mélange est positive. Ceci indique bien que la transformation 1 est spontanée alors que la transformation inverse (de séparation) est impossible spontanément.

Cette formule de l'entropie de mélange peut également s'obtenir par la mécanique statistique par des techniques de dénombrement.

4.1.2 Mélange de gaz réels

L'équation [4.12] est toujours valable mais maintenant l'entropie se calcule à partir de l'équation d'état du gaz réel. Afin de conserver un formalisme proche de celui des gaz parfaits, la fugacité est introduite. Le lecteur intéressé se reportera à des ouvrages plus complets de thermodynamique où ce problème est traité.

4.2 Solutions non idéales

Dans le cas de solutions non idéales, les grandeurs molaires partielles ne sont plus égales aux grandeurs molaires des corps purs et des grandeurs d'excès apparaissent.

4.2.1 Enthalpie de mélange

Considérons un réacteur isotherme dans lequel entrent deux flux de fluides 1 et 2 et duquel sort un flux de fluide 3 résultant du mélange des deux flux 1 et 2 (Figure 4.3). Les bilans massiques et enthalpiques appliqués à ce système ouvert en régime stationnaire donnent :

$$\begin{cases} \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3 = 0 \\ \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 + \dot{q} = 0 \end{cases} \quad [4.17]$$

où $\dot{q}$ est le flux de chaleur échangé par le réacteur avec l'extérieur. Introduisant les concentrations $x_1 = \dfrac{\dot{m}_1}{-\dot{m}_3}$ et $x_2 = \dfrac{\dot{m}_2}{-\dot{m}_3}$, tenant compte de $x_1 + x_2 = 1$, le bilan enthalpique s'écrit :

$$\frac{\dot{q}}{-\dot{m}_3} = q = (h_3 - x_1 h_1 - (1 - x_1) h_2)$$

introduisant l'enthalpie $h_3^0 = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2$ du mélange idéal, on obtient :

$$q = h_3 - h_3^0 \quad [4.18]$$

L'enthalpie de mélange, ou *enthalpie d'excès* (Figure 4.4), est la différence entre l'enthalpie réelle et l'enthalpie du mélange idéal.

L'enthapie h_3 peut être obtenue à partir des enthalpies molaires partielles par :

$$h_3 = x_1 \overline{h}_1 + (1 - x_1) \overline{h}_2 \quad [4.19]$$

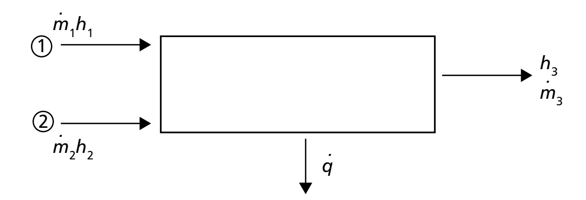


Figure 4.3 – Réacteur isotherme ouvert dans lequel s'effectue le mélange.

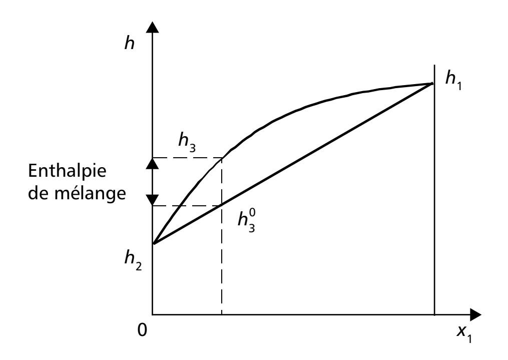


Figure 4.4 – Enthalpie du mélange (cas endothermique).
Droite h_1-h_2 : solution idéale. Courbe h_2-h_3-h_1 : solution réelle.

Si $h_3 > h_3^0$, $q > 0$ et $\dot{q} = -\dot{m}_3 q > 0$, l'opération de mélange est endothermique ; si $h_3 < h_3^0$, c'est le contraire, l'opération de mélange est exothermique. Pour une solution idéale, l'opération de mélange est athermique.

Si le réacteur est adiabatique, un raisonnement similaire montre que le mélange se traduit par une augmentation de température si $h_3 < h_3^0$ et une diminution de température dans le cas contraire.

4.2.2 Entropie de mélange

La formule [4.16] donnant l'entropie de mélange s'applique toujours mais, dans le cas des solutions non idéales, il existe un terme supplémentaire d'entropie d'excès.

4.3 Équilibre liquide-vapeur pour les mélanges (loi de Raoult)

Considérons l'équilibre liquide-vapeur d'un mélange et supposons que la composition de la solution liquide constituée soit connue. La loi de Raoult permet de prédire la composition de la phase vapeur de cet équilibre. Pour cela, il faut connaître la pression de vapeur saturante, $P_{i0}(T)$, de chaque liquide pur constituant le mélange (Figure 4.5).

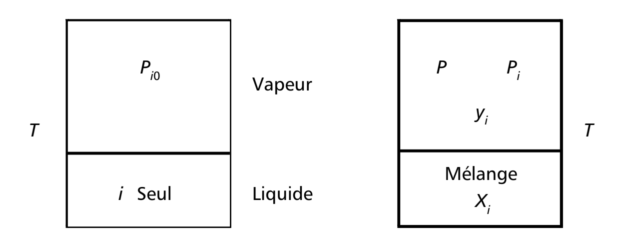


Figure 4.5 – Schéma illustrant les notations utilisées : P est la pression de vapeur totale correspondant à la solution liquide (composition molaire en phase liquide : x_i), P_i est la pression partielle du composant i dans le mélange gazeux (composition molaire en phase gazeuse : y_i). La pression de vapeur saturante de chaque composant i du liquide à l'état pur et à la température T du mélange est P_{i0}.

La pression partielle des composants d'une phase vapeur d'un mélange en équilibre avec la solution idéale liquide (Figure 4.5) est donnée par la loi de Raoult :

$$P_i = x_i P_{i0} \qquad [4.20]$$

où P_i est la pression partielle du composant i en équilibre avec la solution liquide dans laquelle la concentration molaire du composant i est x_i. P_{i0} est la pression de vapeur saturante du liquide pur i à la température de la solution.

La pression partielle d'un gaz parfait, d'après la loi de Dalton, est proportionnelle à la concentration molaire en phase gazeuse. En combinant la loi de Dalton avec l'expression [4.20], on obtient :

$$P_i = y_i P = x_i P_{i0} \text{ ou } \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{i0}}{P} \quad [4.21]$$

qui montre que le rapport des fractions molaires du composant i dans les phases vapeur et liquide est égal au rapport de la pression de vapeur saturante du composant i (P_{i0}) à la pression totale P.

La pression de vapeur d'une solution idéale étant la somme des pressions partielles de ses composants, la pression totale s'écrit :

$$P = \sum_i P_i = \sum_i x_i P_{i0} \quad [4.22]$$

Pour un mélange à deux constituants, $x_1 = x$, $x_2 = (1 - x)$ et $y_1 = y$, $y_2 = (1 - y)$. On obtient ainsi :

$$\boxed{\begin{aligned} &P = xP_{10} + (1-x)P_{20} \\ &y = \frac{P_1}{P} = \frac{xP_{10}}{xP_{10} + (1-x)P_{20}} = \frac{x}{x + (1-x)\dfrac{P_{20}}{P_{10}}} \end{aligned}} \quad [4.23]$$

La relation entre x et y ne dépend que du rapport $\dfrac{P_{20}}{P_{10}}$. Si $P_{10} = P_{20}$, $y = x$: c'est le seul cas où les compositions en phase gazeuse et liquide sont égales. Si $\dfrac{P_{20}}{P_{10}} \cong 0$, $y = 1$: dans le cas du mélange d'une vapeur très volatile (P_{10} très grand) et d'une vapeur très peu volatile (P_{20} très faible), la phase gazeuse ne contient que de la vapeur très volatile quelle que soit la composition de la phase liquide.

4.4 Diagrammes de phase liquide/vapeur pour des systèmes binaires

Les diagrammes de phase sont particulièrement importants pour l'étude des systèmes binaires ou ternaires aussi bien en métallurgie (équilibre entre phases solide et liquide) qu'en physico-chimie (équilibre entre phases liquide et vapeur). Depuis l'interdiction des CFC et celle, programmée, des HCFC, l'utilisation de mélanges en réfrigération se généralise si bien que les propriétés des systèmes binaires deviennent importantes. Nous allons ici considérer uniquement deux diagrammes de phases correspondant à des équilibres liquide-vapeur binaires de solutions non idéales. Rappelons que, pour une solution idéale, dans un diagramme (pression-composition), d'après la relation [4.20], la pression totale en fonction de la composition est donnée par la droite reliant les pressions de vapeur saturante de chacun des deux corps purs (Figure 4.6).

Le diagramme de phase d'un mélange binaire doit être représenté à trois dimensions (pression en fonction de la composition et de la température, Figure 4.7) ; en fait, on utilise des représentations à deux dimen-

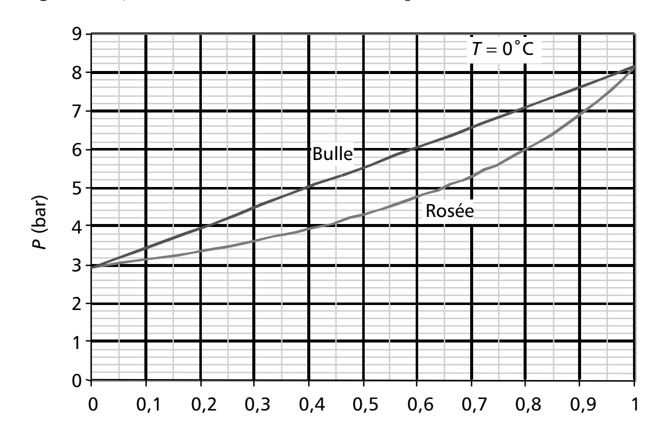


Figure 4.6 – Pression de vapeur saturante à la température de 0 °C, en fonction de la composition, pour un mélange R-134a/R32, d'après la loi de Raoult. L'abscisse est le titre molaire (x_{32}) en R-32.

sions (température en fonction de la composition pour une pression donnée, Figure 4.8, ou pression en fonction de la composition pour une température donnée). Le diagramme de la figure 4.8 définit trois régions avec des courbes de séparation : une région dans laquelle la phase liquide seule est présente (point A, Figure 4.9), une région où la phase gazeuse seule est présente (point B, Figure 4.9) et enfin une région (à l'intérieur du fuseau, Figure 4.9) où les deux phases coexistent.

La courbe de séparation entre région liquide et région diphasique s'appelle *courbe d'ébullition commençante* ou plus simplement « bulle »; la courbe de séparation entre région gazeuse et région diphasique s'appelle

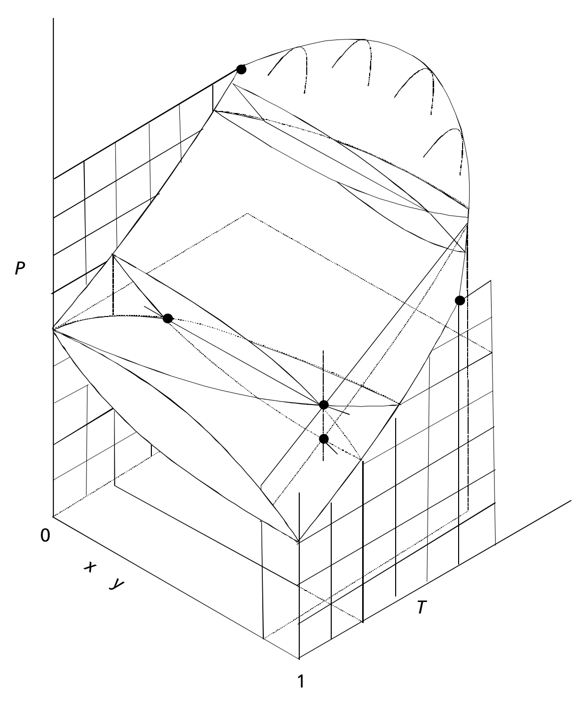


Figure 4.7 – Diagramme (*P*, *T*, *x*, *y*) à trois dimensions.

courbe de rosée. Ce diagramme est valable pour une pression totale donnée ; généralement on présente des réseaux de courbes correspondant à différentes pressions. Les diagrammes diffèrent beaucoup suivant que le mélange binaire est zéotrope ou azéotrope, nous allons considérer les deux cas.

Mélanges zéotropes

Par définition, on appelle mélange *non azéotrope* ou plus simplement mélange *zéotrope*, un mélange pour lequel le diagramme de phase ne présente pas d'extremum autre que les corps purs.

Nous avons vu précédemment qu'en chauffant à pression totale constante un liquide pur, sa température augmentait et que lorsque la température atteignait la température d'ébullition correspondant à la pression P de l'expérience, l'ébullition se produisait à pression et température constantes jusqu'à épuisement du liquide, ensuite la température du gaz augmentait seulement lorsque tout le liquide s'était évaporé. Soumettons un mélange binaire zéotrope à des conditions identiques de chauffage à pression totale constante. Considérons une solution liquide A + B de concentration molaire $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$ (Figure 4.9, point A). Chauffons la solution, la température augmente et l'on décrit la droite d'abscisse x_A. Lorsque cette droite intercepte la courbe d'ébullition commençante (séparation de la région liquide et de la région diphasique) au point E auquel correspond la température T_E (température d'ébullition commençante à la pression P de l'expérience), l'ébullition commence. Cette température d'ébullition T_E est comprise entre la température d'ébullition T_A du corps le plus volatil et la température d'ébullition T_B du corps le moins volatil. La volatilité d'un constituant s'exprime par le rapport de ses concentrations respectivement en phase vapeur et en phase liquide :

$$K_A = \frac{y_A}{x_A}$$

Pour avoir la composition de la phase vapeur en équilibre avec le liquide de composition x_A et de température T_E, il suffit de tracer l'isotherme

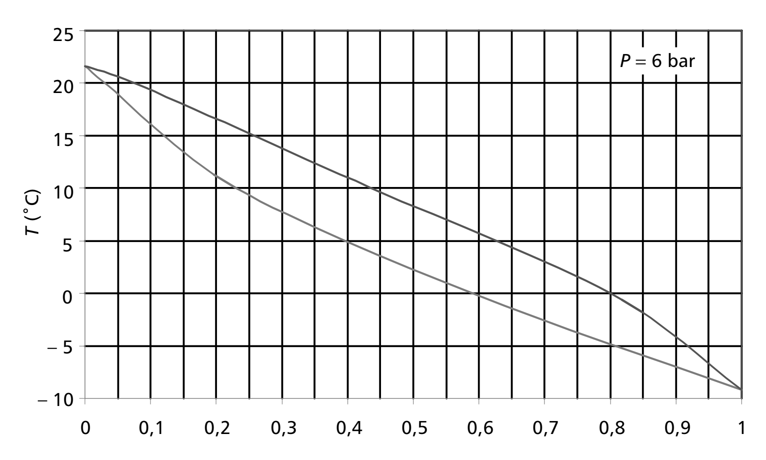


Figure 4.8 – Diagramme (*T*, *x*, *y*) à pression totale constante, du mélange binaire zéotrope R-134a/R32.

$T = T_E$ qui intercepte la courbe de rosée (séparation entre région diphasique et région de phase vapeur) au point V. L'abscisse de ce point V donne la composition y_A de la phase gazeuse en équilibre avec la solution liquide de composition x_A. D'après la forme du fuseau de la région diphasique, on constate que $y_A > x_A$ et donc que $y_B < x_B$ puisque $y_A = 1 - x_A$ et $y_B = 1 - x_B$, ce qui conduit à $K_B < K_A$. *Le corps le plus volatil est le corps à température d'ébullition la plus basse*. La composition de la phase vapeur étant différente de celle de la phase liquide, la composition de la phase liquide va évoluer au fur et à mesure que va se poursuivre l'évaporation. Mais, à la pression *P* de l'expérience, la température d'ébullition dépendant de la composition du liquide, la conséquence très importante est que, dans ce cas, la température d'ébullition à pression totale constante n'est plus constante contrairement au cas de l'ébullition d'un corps pur. Le corps le plus volatil s'évaporant plus que le corps le moins volatil, pour une quantité donnée de fluide, par exemple une masse unitaire de fluide qui évolue dans un évaporateur, au fur et à mesure que l'évaporation se produit, la température d'ébullition augmente car la solution

liquide s'enrichit en liquide le moins volatil. La température maximale d'ébullition est la température T_R correspondant à l'intersection de la droite d'abscisse x_A avec la courbe de rosée. En effet, au fur et à mesure que la température d'ébullition augmente, la quantité de liquide diminue et la quantité de vapeur augmente. À tout instant, la composition de la phase liquide est donnée par la composition x_A^N d'ébullition donnée par l'intersection de l'isotherme T_M avec la courbe d'ébullition commençante en N. La composition de la phase vapeur y_A^P est donnée par l'intersection de l'isotherme T_M avec la courbe de rosée en P. Les quantités respectives de liquide et de vapeur sont données par les longueurs des segments *MP* et *MN* ou par la règle des leviers.

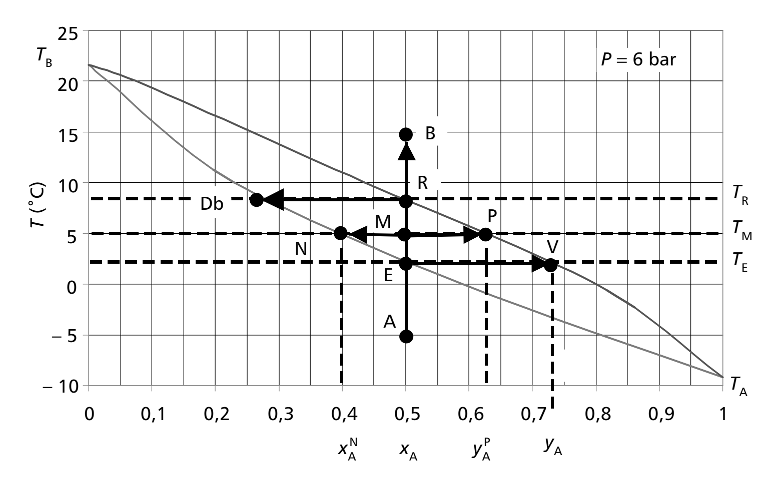


Figure 4.9 – Diagramme (*T*, *x*, *y*) à pression totale constante, du mélange binaire zéotrope R-134a/R32 : visualisation des transformations d'ébullition et de condensation.

Les propriétés d'ébullition des mélanges binaires ont des conséquences très importantes pour l'évaporation des fluides frigorigènes constitués de mélanges. En effet, à pression constante dans l'évaporateur, la tempéra-

ture n'est pas constante. La température évolue au fur et à mesure que le fluide évolue en s'évaporant. C'est ce qu'on appelle le *glissement* (ou *glide* en anglais). La température en sortie d'évaporateur est supérieure à la température d'entrée. Dans le cas d'un mélange binaire, la différence de température est d'autant plus importante que la différence de température d'ébullition (à la pression d'évaporation) des deux fluides constituant le mélange est grande. De plus, la concentration de la phase liquide et celle de la phase vapeur ne sont pas les mêmes et elles évoluent au cours de l'évaporation. Le même phénomène, un peu plus compliqué pour la composition, existe bien entendu pour des fluides ternaires. Par ailleurs, un phénomène identique existe pendant la phase de condensation : la température de condensation n'est pas constante non plus. Il est possible de tirer profit de cette variation de température en cours d'évaporation (et de condensation) pour augmenter l'efficacité des échangeurs.

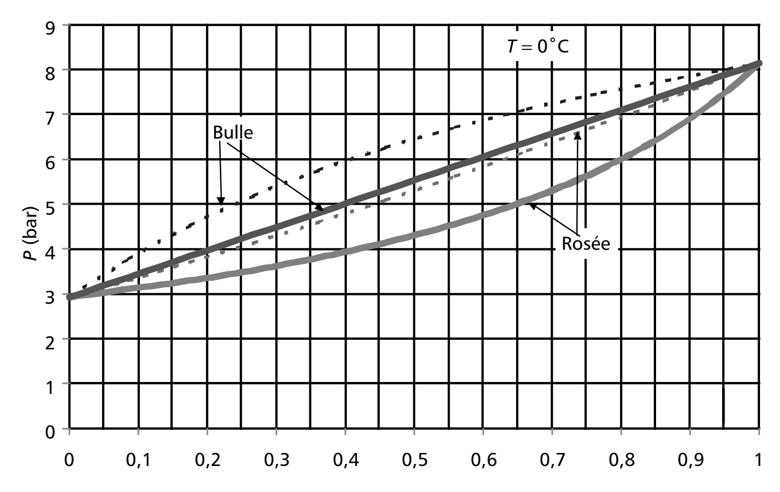


Figure 4.10 – Pression de vapeur saturante à la température de 0 °C, en fonction de la composition, pour le mélange binaire R-134a/R32 suivant la loi de Raoult (ligne continue) donnée par les équations [4.20] et [4.21] et par les propriétés réelles du mélange (ligne en pointillés).

La figure 4.10 présente une comparaison entre les propriétés réelles et celles données par la loi de Raoult pour le mélange binaire R-134a/R32 à la température de 0 °C. On constate que la loi de Raoult représente très correctement la tendance mais ne donne pas les valeurs exactes des pressions.

■ Mélanges azéotropes

Dans certains cas, le diagramme de phase liquide-vapeur d'un mélange binaire présente un extremum distinct des corps purs. Un tel mélange est appelé mélange *azéotrope*. Il existe des mélanges azéotropes où l'extremum est un maximum (Figure 4.11) et d'autres pour lesquels l'extremum est un minimum (Figure 4.12). Dans les deux cas, pour la composition de l'azéotrope, les phases liquide et vapeur sont de compositions identiques.

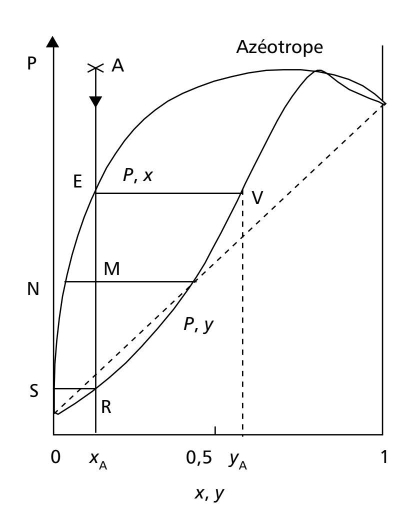
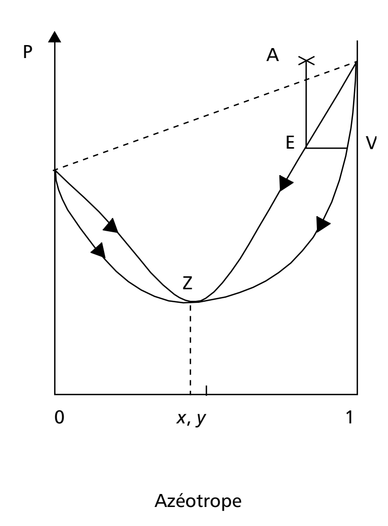


Figure 4.11 – Pression de vapeur saturante à la température *T*, en fonction de la composition, pour un mélange suivant la loi de Raoult (ligne en pointillés) donnée par l'équation [4.20] et pour un mélange azéotrope (ligne continue) présentant un maximum.



Azéotrope

Figure 4.12 – Pression de vapeur saturante à la température *T*, en fonction de la composition, pour un mélange suivant la loi de Raoult (ligne en pointillés) donnée par l'équation [4.20] et pour un mélange azéotrope (ligne continue) présentant un minimum.

L'azéotrope se comporte donc comme un corps pur. L'ébullition pour un mélange azéotrope est différente de ce qu'elle est pour un mélange zéotrope. En effet tout se passe comme si l'azéotrope remplaçait l'un des deux corps purs. Considérons à nouveau le cas d'une solution liquide binaire, azéotropique cette fois et de composition x_A, que l'on maintient à température constante mais sur laquelle on pompe (Figure 4.11). Lorsque la pression atteint la pression saturante du mélange correspondant au point E, l'évaporation commence. La composition de la vapeur est alors donnée par le point V. Si l'on continue à pomper, la pression baisse et la composition du liquide évolue vers le point S en passant par le point N. À la pression correspondant au point N, la composition de la vapeur est donnée par le point P et la composition globale du mélange est donnée par le point M si l'on néglige l'influence de la masse pompée. Dans le cas de l'azéotrope avec un minimum (Figure 4.12), le pompage

se traduit par un comportement différent puisqu'il conduit à l'azéotrope (point Z). La propriété remarquable est que, lorsque l'on a atteint l'azéotrope, il n'y a plus évolution : le liquide et la vapeur ont la même composition et le pompage, toujours à température constante, s'effectue à pression constante. Alors qu'un corps pur s'évapore à pression constante si la température est maintenue constante, un fluide zéotrope s'évapore à température variable si la pression est maintenue constante (ou à pression variable si la température est maintenue constante). Dans le cas du mélange azéotrope, on peut se trouver dans la situation du corps pur lorsque la concentration azéotropique est atteinte : l'évaporation a lieu à pression constante si la température est maintenue constante.

5 • CYCLES THERMODYNAMIQUES

Nous avons vu que δW et δQ ne sont pas des différentielles exactes, la conséquence importante de cette propriété étant que les intégrales le long de cycles, $\oint \delta Q$ et $\oint \delta W$, dépendent du chemin suivi. C'est grâce à cette propriété que la conversion thermomécanique peut être obtenue au cours de cycles. De plus, nous savons que le rendement de la conversion thermomécanique ne peut dépasser le rendement de Carnot. Tout l'art du concepteur de cycles consiste à imaginer des cycles qui se rapprochent le plus possible de cycles de Carnot.

5.1 Le concept de cycle thermomécanique

Un cycle est une évolution au cours de laquelle un fluide subit plusieurs transformations l'amenant à passer par différents états thermodynamiques avec la condition que l'état final est rigoureusement égal à l'état initial.

5.1.1 Cycle fermé

Pour un cycle fermé, le fluide est à l'intérieur d'une machine, il n'échange que de l'énergie et pas de matière avec l'extérieur. La machine cyclique peut alors être considérée comme un système thermodynamique fermé. Dans le cas considéré dans cet ouvrage, où les seules énergies échangées avec l'extérieur sont du travail contre les forces de pression et de la chaleur, le premier principe s'écrit :

$$\begin{cases} \mathrm{d}E = \delta W + \delta Q + \mathrm{d}E_c + \mathrm{d}E_P & \text{(a)} \\ \oint \mathrm{d}E = \oint \delta W + \oint \delta Q + \oint \mathrm{d}E_c + \oint \mathrm{d}E_P & \text{(b)} \\ \oint \delta W + \oint \delta Q = 0 & \text{(c)} \end{cases} \quad [5.1]$$

car $\mathrm{d}E$, $\mathrm{d}E_c$ et $\mathrm{d}E_P$ étant des différentielles totales, leurs intégrales le long d'un cycle sont nulles.

Par ailleurs, une machine cyclique peut être décomposée en une succession de composants. Chaque composant peut être considéré comme un système thermodynamique ouvert traversé par un fluide. L'état du fluide entrant dans un composant est celui du fluide sortant du composant précédent. En régime permanent, le premier principe pour chaque composant s'écrit :

$$\begin{cases} 0 = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}(h_e - h_s + \frac{1}{2}\Delta\hat{V}^2 + gz) & \text{(a)} \\ 0 = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}(h_e - h_s) & \text{(b)} \end{cases} \quad [5.2]$$

où l'équation [5.2a] se réduit à l'écriture simplifiée [5.2b] si les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle dues aux forces de gravité sont négligeables pour l'écoulement au travers du composant.

L'utilisation des équations [5.1c] et [5.2b] permet d'effectuer les bilans énergétiques sur les cycles fermés. La sommation de [5.2b] sur tous les composants, en tenant compte du fait d'une part que l'état du fluide entrant dans un composant est celui du fluide sortant du composant précédent et d'autre part que l'état initial est le même que l'état final, conduit à :

$$\begin{cases} \sum_i \dot{Q}_i + \sum_i \dot{W}_i = 0 & \text{(a)} \\ \sum_i q_i + \sum_i w_i = 0 & \text{(b)} \end{cases} \quad [5.3]$$

où les $\dot{Q}_i$ et les $\dot{W}_i$ sont les puissances échangées avec l'extérieur sur chaque composant et les q_i et w_i sont les énergies massiques (chaleur et travail mécanique) correspondantes échangées sur chaque composant.

Pour effectuer les bilans exergétiques pour un cycle fermé simple, on écrit :

$$\begin{cases} \sum_i q_i + \sum_i w_i = 0 & \text{(a)} \\ \sum_i \theta_i q_i + \sum_i w_i - E_{\text{xd}} = 0 & \text{(b)} \end{cases} \quad [5.4]$$

où le facteur de Carnot est défini en prenant la température de la source *i*.

5.1.2 Cycle ouvert

■ Cycle ouvert sans réaction chimique

Lorsque le fluide est rejeté dans l'atmosphère (cas du cycle à air ou de certains cycles à vapeur), il est courant d'assimiler le fonctionnement de la machine à un fonctionnement cyclique en faisant l'hypothèse que le fluide refoulé peut être réintroduit, par une transformation simple (par exemple un refroidissement isobare) dans le même état thermodynamique que celui du fluide aspiré. Une autre démarche consiste à analyser le système ouvert en tenant compte des flux de matière et d'enthalpie.

■ Cycle ouvert avec réaction chimique

Dans le cas des cycles à combustion interne, il est courant d'assimiler la combustion à une source extérieure de chaleur, néanmoins, il est possible de comptabiliser exactement les flux de matière (air et combustible) entrants et sortants, et de déterminer ainsi l'enthalpie des flux de sortie.

5.2 Les cycles moteurs à vapeur

Dans cet ouvrage, seuls les concepts thermodynamiques généraux seront présentés, le lecteur intéressé par des optimisations de cycles est renvoyé aux ouvrages spécialisés qui existent sur ce sujet.

Dans les cycles moteurs à vapeur, un fluide (généralement l'eau) est utilisé. Au cours d'un tel cycle, des changements de phase ont lieu dans une étape de vaporisation et dans une étape de condensation. Le cycle est souvent fermé mais il peut être ouvert. Théoriquement, il est possible

de tirer profit du changement de phase pour concevoir un cycle de Carnot constitué de deux isothermes et deux adiabates réversibles (Figure 5.1). Cependant, un tel cycle n'est pas réalisable techniquement pour plusieurs raisons : d'abord les compression et détente humides entraînent des usures voire des accidents brutaux pour les matériels ; ensuite, la régulation pour obtenir le bon titre en vapeur du point 3′ sur la figure 5.1 serait trop délicate. Le cycle qui se rapproche le plus du cycle de Carnot est le cycle de Rankine que nous présentons maintenant.

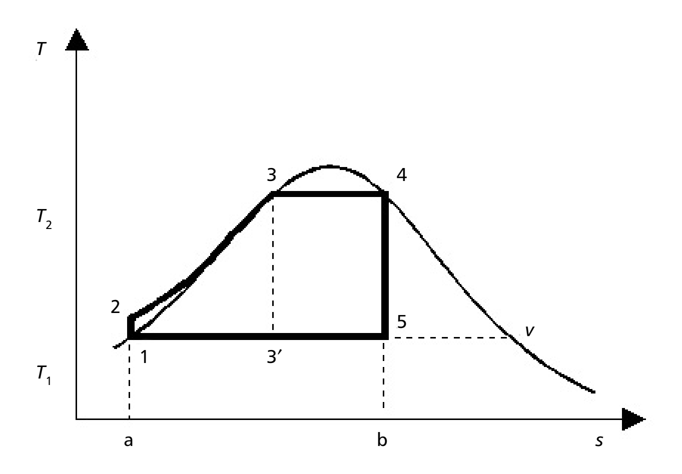


Figure 5.1 – Cycles de Rankine [123451] et de Carnot [3′3453′] dans un diagramme (*T*, *s*).

5.2.1 Le cycle de base de Rankine

■ Cycle endoréversible : compression et détente réversibles

Un moteur thermique fonctionnant avec une turbine à vapeur (ou une machine alternative à piston) pour produire de l'énergie mécanique ou électrique, comporte (Figure 5.2) un générateur de vapeur, une turbine,

un condenseur et une pompe. Le fluide utilisé est généralement l'eau. Dans cette unité, il existe un circuit haute pression (HP) comprenant le générateur de vapeur où se produit un changement de phase à pression et température constantes et un circuit basse pression (BP) où se produit la condensation à pression et température constantes. Ces deux circuits sont connectés via d'une part une pompe qui permet de comprimer le liquide pour le faire passer du circuit BP au circuit HP et d'autre part d'une turbine qui détend la vapeur pour la transférer du circuit HP vers le circuit BP où elle se condense.

Le cycle de base d'une turbine à vapeur est un cycle de Rankine qui comprend deux isobares et deux adiabates et peut être décrit dans un diagramme entropique (T, s) ou (h, s) à l'aide de cinq étapes (Figure 5.1) :

– 1-2 : compression adiabatique du liquide ;
– 2-3 : chauffage isobare du liquide ;
– 3-4 : évaporation isobare et isotherme du liquide ;
– 4-5 : détente adiabatique de la vapeur (accompagnée d'une condensation partielle) ;
– 5-1 : condensation totale de la vapeur à température et pression constantes.

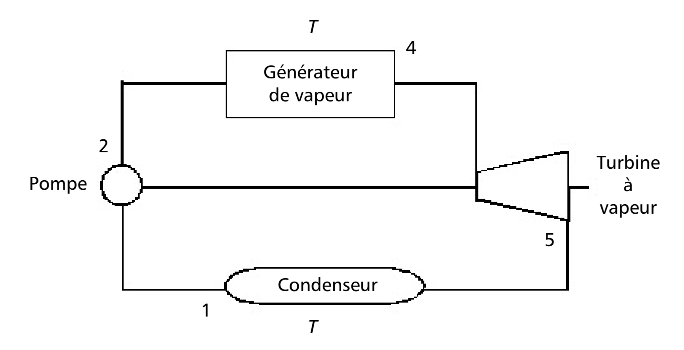


Figure 5.2 – Schéma d'une machine motrice à vapeur simple (les numéros renvoient à la figure 5.1).

En fait, un cycle de machine à vapeur peut se passer de condenseur et fonctionner en système ouvert. C'était le cas des locomotives à vapeur dans lesquelles la vapeur en sortie de turbine était rejetée dans l'atmosphère. Il existe actuellement très peu de machines à vapeur fonctionnant encore en cycle ouvert, c'est pourquoi le cycle fermé sera présenté en priorité.

Dans un diagramme (T, s), tous les points du cycle sont représentés (Figure 5.3) alors que dans un diagramme (h, s), généralement, seule la détente est représentée (Figure 5.4). Le point 1 représente l'état du liquide en sortie de condenseur. Pour le positionner sur le diagramme (T, s), il suffit de connaître la température du condenseur et de placer le point 1 sur la courbe du liquide saturant correspondant à cette température. Pour positionner, sur ce même diagramme (T, s) le point 2, on observe que la compression adiabatique réversible est une compression isentropique. Le point 2 se trouve donc sur l'isentrope passant par le point 1 et à la haute pression HP existant dans le générateur de vapeur (nous verrons plus loin comment calculer la position de ce point). La valeur de cette HP est imposée par la température du générateur de vapeur. Le point 3 se trouve sur la courbe du liquide saturant à la température du générateur de vapeur. Le point 4 se trouve à la même température (et la même pression) que le point 3 mais sur la courbe de la vapeur saturante. Sur le diagramme (h, s), le point 4 se positionne à l'intersection de l'isotherme de la vapeur surchauffée et de la courbe de vapeur saturante. Enfin, pour positionner le point 5, on tient compte du fait que la détente adiabatique réversible est une détente isentropique. Le point 5 se trouve donc à l'intersection de l'isobare BP (passant par le point 1) et de l'isentrope passant par le point 4. On utilise la règle des leviers pour obtenir le titre en vapeur du point 5. La variation d'enthalpie au cours de la détente s'obtient par lecture directe sur le diagramme (h, s), ce qui représente l'avantage de ce diagramme.

Application numérique

Considérons un cycle de Rankine fonctionnant entre 40 °C et 300 °C. Pour obtenir les points du cycle, on peut utiliser soit un diagramme, soit des tables, soit un logiciel. Il faut pouvoir utiliser l'information sous l'une de ces formes. Dans cet exemple, nous utilisons un logiciel. Les points de la figure 5.3 correspondent aux valeurs du tableau 5.1.

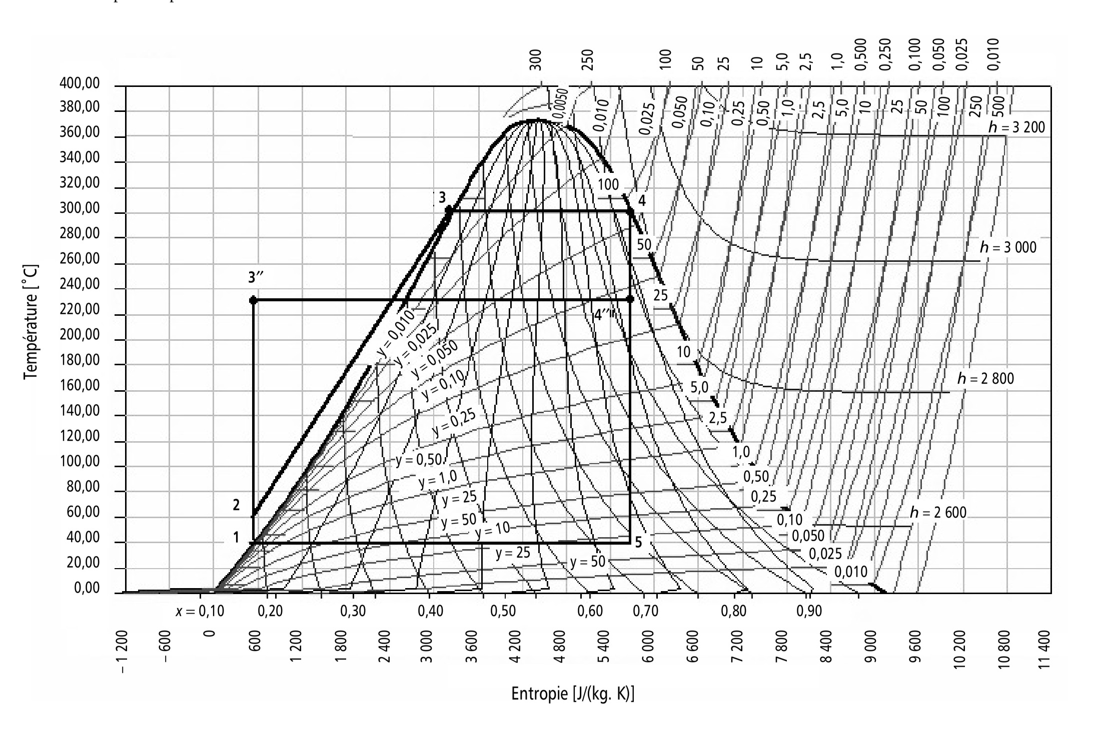


Figure 5.3 – Cycle de Rankine dans un diagramme entropique (*T, s*).

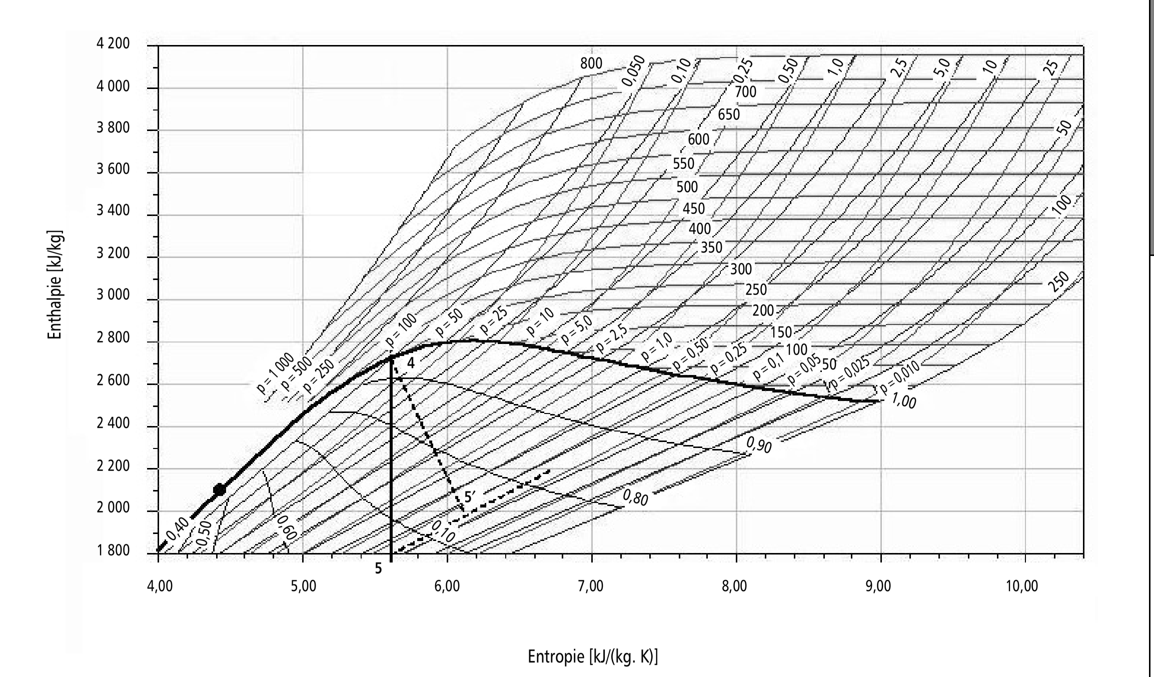


Figure 5.4 – Cycle de Rankine dans un diagramme de Mollier *(h, s)*.

Tableau 5.1 – Points du cycle de Rankine calculés à partir d'un logiciel.

Point	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	v (m³/kg)	$h_{l\text{-}v}$ (kJ/kg)
1	40	0,0738	167,46	0,57	0,00101	2 406,48
3	300	85,81	1 344,63	3,25	0,00140	1 403,98
4	300	85,81	2 748,62	5,70	0,022	
V	40	0,0738	2 573,94	8,25	19,52	

Le point 2 n'est pas donné par le logiciel. Pour l'obtenir, on utilise la relation de Gibbs pour le système fermé constitué de la masse unitaire d'eau liquide qui est comprimée :

$$\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P$$

tenant compte du fait que la compression est isentropique, on obtient simplement :

$$\mathrm{d}h_s = v\mathrm{d}P$$

Le liquide étant un fluide quasi incompressible, son volume spécifique peut être considéré comme constant dans l'intervalle de pression (d'après le tableau 5.1, le volume massique du liquide saturé varie de 40 % entre 40 °C et 300 °C mais reste à une valeur très inférieure au volume spécifique de la vapeur, points 4 et 1; d'autre part la variation à température constante du volume spécifique du liquide est négligeable). On prendra la valeur du volume massique à 40 °C, soit 0,00101 m^3.kg^{-1}, mais attention aux unités : dans le tableau 5.1, la pression est en bar, pour passer en Pa, il faut multiplier par 10^5. Le produit $v\mathrm{d}P$ donnera alors des joules, pour passer à des kilojoules, il faut diviser par 10^3 :

$$h_2 = h_1 + v\left(P_2 - P_1\right) = 167,46 + 0,00101 \times (85,81 - 0,0738) \times \frac{10^5}{10^3} = 176,12\,\text{kJ/kg}$$

On note que le travail de compression isentropique du liquide est très faible puisqu'il vaut 8,65 kJ/kg, à comparer à 1 403 kJ/kg pour l'enthalpie de changement de phase à 300 °C, ce qui justifiera de le négliger assez souvent. Pour calculer la température du point 2, on utilise la relation [2.52] :

$$\Delta T \cong \frac{T}{c_{Pl}} \beta v' \Delta P$$

Pour l'eau liquide à 40 °C, $\beta = 3{,}9\times10^{-4}$ K^{-1}, $c_{pl} = 4\,175$ J.kg^{-1}K^{-1} et $v' = 0{,}00101$ m^3.kg^{-1}, si bien que :

$$\Delta T \cong \frac{313}{4\,175} 3{,}9 \times 10^{-4} \times 0{,}001001 \times (85{,}81 - 0{,}0738) \times 10^5 \text{ K} = 0{,}25 \text{ K}$$

Sur le diagramme (T, s), le point 2 est quasi confondu avec le point 1. Sur la figure 5.3, il est exagérément éloigné du point 1 pour des raisons d'illustration de la compression.

Pour le point 5, on peut calculer ses coordonnées à partir de la règle des leviers. On commence par calculer le titre en vapeur x, sachant que l'entropie du point 5 est égale à celle du point 4 :

$$x = \frac{s_5 - s_1}{s_v - s_1} = \frac{5{,}70 - 0{,}57}{8{,}25 - 0{,}57} = 0{,}668$$

Connaissant le titre en vapeur, on en déduit l'enthalpie du point 5 :

$$h_5 = 167{,}46 \times (1 - 0{,}668) + 2\,573{,}94 \times 0{,}668 = 1\,774{,}99 \text{ kJ/kg}$$

Connaissant les propriétés des points du cycle, il est maintenant possible d'en calculer les bilans sur les différents composants ainsi que le rendement.

Dans le diagramme entropique (T, s), les chaleurs massiques échangées par le fluide de travail sont visualisées par les aires : la chaleur transférée au fluide de travail $q_{s.c.}$ au niveau du générateur de vapeur est représentée par l'aire a234ba alors que la chaleur dégagée par le fluide de travail $-q_{s.f.}$ au niveau du condenseur est représentée par l'aire b51ab. D'après la règle de signe présentée au chapitre 1, $q_{s.c.}$ est positive car l'aire est décrite dans le sens des aiguilles d'une montre alors que $q_{s.f.}$ est négative car l'aire est décrite dans le sens inverse. Bien que n'apparaissant pas directe-

ment sur ce diagramme, le travail s'en déduit facilement car, d'après le premier principe du cycle fermé, il est donné par :

$$w_{\text{ext}} + q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}} = 0 \qquad [5.5]$$

Le travail produit est négatif et sa valeur absolue est égale à la différence entre les deux aires :

$$-w_{\text{ext}} = q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}} = \text{aire [a234ba]} - \text{aire [a15ba]} = \text{aire [123451]} \qquad [5.6]$$

Notons que ce travail est la somme du travail produit à la turbine plus le travail utilisé pour actionner la pompe :

$$w_{\text{ext}} = w_{\text{turb}} + w_p$$

sans oublier que w_p est positif et w_{turb} est négatif.
Le rendement de conversion thermodynamique est défini par :

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-w_{\text{ext}}}{q_{\text{s.c.}}} = \frac{\text{aire 123451}}{\text{aire a234ba}} \qquad [5.7]$$

Utiliser le premier principe en système ouvert aux différents composants conduit, pour les deux composants considérés adiabatiques (ici la pompe et la turbine), au travail échangé avec l'extérieur qui est donné par l'équation [1.34] :

$$\dot{W} = \dot{m}(h_s - h_e) \text{ ou } w = (h_s - h_e) \text{ soit } w_t = h_5 - h_4 \text{ et } w_P = h_2 - h_1 \qquad [5.8]$$

où w représente le travail échangé par unité de masse de fluide frigorigène. Le travail massique w_t se déduit directement par lecture sur le diagramme (h, s) où l'enthalpie $h_4 - h_5$ se lit directement. C'est la raison pour laquelle ce diagramme est le plus couramment utilisé pour ce type de cycle.

Pour le générateur de vapeur et le condenseur, il n'y a aucun échange de travail avec l'extérieur si bien que l'on utilise l'équation [1.33] pour obtenir la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur :

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_s - h_e) \text{ ou } q = (h_s - h_e)$$

soit :

$$q_{\text{s.c.}} = h_4 - h_2 \quad \text{et} \quad q_{\text{s.f.}} = h_1 - h_5 \qquad [5.9]$$

où q représente la quantité de chaleur massique.
Dans ces conditions, le rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{-(w_t + w_P)}{q_{\text{s.c.}}} = \frac{h_4 - h_5 + h_1 - h_2}{h_4 - h_2} \qquad [5.10]$$

Application numérique

Dans l'application numérique présentée plus haut, on obtient :

$$\eta = \frac{2\,748{,}62 - 1\,775 + 167{,}46 - 176{,}12}{2\,748{,}62 - 176{,}12} = 0{,}375$$

Dans la plupart des installations, le travail de compression de l'eau liquide est négligeable. En effet, au cours de la compression isentropique du liquide, $\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + v\mathrm{d}P = v\mathrm{d}P$, si bien que :

$$w_p = h_2 - h_1 = v'(P_2 - P_1)$$

où v' est le volume massique du liquide, qui est très faible. Dans le cas discuté plus haut, $w_P = 8{,}65$ kJ/kg à comparer à l'énergie fournie par la turbine ($h_4 - h_5 = 998$ kJ/kg), si bien que $h_2 \approx h_1$ et :

$$\eta \approx \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_2} \approx \frac{h_4 - h_5}{h_4 - h_1} \qquad [5.11]$$

Ce calcul du rendement est alors très simple à partir du diagramme (h, s) qui donne directement $h_4 - h_5$ et d'une table donnant l'enthalpie de l'eau liquide à l'état saturant. Mais, attention, les enthalpies et les entropies présentées par les auteurs de ces documents n'ont pas toujours la même référence pour leur zéro si bien que les valeurs peuvent différer. Il faut toujours, pour une application donnée, utiliser la même source pour le diagramme (h, s) et les tables ou vérifier leur cohérence sinon, il y a risque d'erreur.

Application numérique

Dans le cas présenté plus haut, on obtient :

$$\eta = \frac{2\,748{,}62 - 1\,775}{2\,748{,}62 - 176{,}12} = 0{,}378$$

On constate que la différence entre les formules [5.10 et 5.11] n'est que de 1 %.

Une autre façon de calculer plus rapidement le rendement est de calculer le travail mécanique produit au cours de la détente au travers de la turbine ainsi que la chaleur utilisée à la source chaude en utilisant directement les équations [5.8 et 5.9] qui permettent d'obtenir directement [5.11] en négligeant l'énergie de compression mécanique du liquide.

La différence de rendement entre le cycle de Rankine de base étudié ici et un cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes niveaux extrêmes de températures est due à l'existence d'irréversibilités thermiques externes dans le cas du cycle de Rankine. Prenons comme cycle de Carnot le cycle 3′3453′ de la figure 5.1. Dans ce cycle, toute la chaleur fournie par la source chaude l'est à la température maximale du cycle alors que dans le cycle de Rankine, le chauffage de l'eau pressurisée s'effectue à une température variable inférieure à la température maximale du générateur de vapeur.

Pour permettre de situer la qualité de ce cycle par rapport au cycle idéal, avec les températures des sources thermiques, on utilise le rendement exergétique introduit dans le chapitre 1 (équation [1.76a]) :

$$\eta_{ex} = \frac{-\dot{W}}{\left(1 - \dfrac{T_a}{T_{s.c.}}\right)\dot{Q}_{s.c.}} = \frac{-\dot{W}}{\theta_{s.c.}\dot{Q}_{s.c.}} = \frac{\eta}{\theta_{s.c.}} = \frac{h_4 - h_2 - h_5 + h_1}{\theta_{s.c.}(h_4 - h_2)} \quad [5.12]$$

où $T_{s.c.}$ et T_a sont les températures respectivement de la source chaude et de référence.

Application numérique

Dans l'application numérique étudiée ici, la température ambiante de référence est prise égale à 40 °C = 313 K, on trouve (sachant que $T_{s.c.}$ = 300 °C = 573 K) :

$$\eta_{ex} = \frac{2\,748{,}62 - 176{,}12 - 1\,775 + 167{,}46}{\left(1 - \frac{313}{573}\right)(2\,748{,}62 - 176{,}12)} = \frac{0{,}375}{0{,}453\,8} = 0{,}826$$

Le rendement exergétique du cycle de Rankine endoréversible est donc très élevé. Le rendement d'un tel cycle est néanmoins limité par la température critique de l'eau qui impose d'utiliser une température de source chaude inférieure à 370 °C.

Le rendement de Carnot du cycle est égal à :

$$\eta_C = 1 - \frac{313}{573} = 0{,}45$$

On remarque que dans l'équation [5.12], dans le cas où la température de référence est prise égale à celle de la source froide, η_{ex} peut également s'écrire :

$$\eta_{ex} = \frac{\eta}{\theta_{s.c.}} = \frac{\eta}{\eta_C}$$

car lorsque la température ambiante de référence est prise égale à la température de la source froide, le facteur de Carnot est tout simplement égal au rendement de Carnot du cycle de Carnot fonctionnant entre les températures de la source froide et de la source chaude. De ce fait, le rendement exergétique correspond également au rapport entre le rendement du cycle et le rendement de Carnot du cycle fonctionnant entre les mêmes niveaux de températures.

■ Cycle de Carnot équivalent au cycle de Rankine

Le cycle de Rankine diffère du cycle de Carnot au niveau de la phase de chauffage qui n'est pas à température constante. Pendant cette phase de chauffage isobare, l'enthalpie passe de h_2 à h_4 alors que l'entropie passe de s_2 à s_4. Le cycle étant endoréversible, les transformations internes au cycle sont réversibles, à pression constante $dh = Tds$. Si la température était constante, on aurait $h_2 - h_4 = T(s_2 - s_4)$ mais comme la température varie, cette égalité est inexacte, on définit une température entropique de source chaude, $\tilde{T}_{s.c.}$.

☐ Température entropique

Cette température entropique $\tilde{T}_{s.c.}$ de source chaude est définie par :

$$\tilde{T}_{s.c.} = \frac{h_4 - h_2}{s_4 - s_2} \qquad [5.13]$$

La température entropique représente une température moyenne à laquelle la quantité de chaleur correspondant à $(h_4 - h_2)$ est échangée avec l'extérieur.

De façon générale, la température entropique d'une transformation est définie par :

$$\tilde{T} = \frac{\int \mathrm{d}h}{\int \mathrm{d}s} \qquad [5.14]$$

Le même raisonnement appliqué à la source froide conduit à $\tilde{T}_{s.f.} = T_{s.f.}$ car pendant le changement de phase à température et pression constantes, on a $\mathrm{d}h = T\mathrm{d}s$.

☐ Cycle de Carnot équivalent

Compte tenu de la relation [5.13] et de $s_4 = s_5$ et $s_2 = s_1$, on obtient :

$$-w = -(w_t + w_P) = h_4 - h_5 + h_1 - h_2 = (\tilde{T}_{s.c.} - T_{s.f.})(s_4 - s_2) \qquad [5.15]$$

$$\eta = \frac{-w}{q_{s.c.}} = 1 - \frac{T_{s.f.}}{\tilde{T}_{s.c.}} \qquad [5.16]$$

Le cycle de Rankine a le rendement d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les températures $\tilde{T}_{s.c.}$ et $T_{s.f.}$. Le cycle de Carnot équivalent au cycle de Rankine est donc un cycle de Carnot fonctionnant entre les températures $\tilde{T}_{s.c.}$ et $T_{s.f.}$ (Figure 5.3, cycle 13″4″51).

Application numérique

Dans l'application numérique présentée plus haut, on obtient :

$$\tilde{T}_{s.c.} = \frac{h_4 - h_2}{s_4 - s_2} = \frac{2\,748{,}62 - 176{,}12}{5{,}70 - 0{,}57} = 501{,}5 \text{ K} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{313}{501{,}5} = 0{,}376$$

Aux arrondis près, on retrouve bien le rendement du cycle de Rankine et on note que la température entropique de la source chaude est de 501,5 K au lieu de 573 K pour la température de la source extérieure de chaleur.

■ Cycle avec compression et détente irréversibles

Si le cycle n'est plus endoréversible mais que l'on tient compte des irréversibilités au niveau de la pompe et de la turbine, la démarche est similaire. Le point 1 est inchangé de même que les points 3 et 4, en revanche les points 2 et 5 ne sont plus situés sur les isentropes dans la mesure où les transformations adiabatiques ne sont plus réversibles. On a besoin d'une information supplémentaire pour placer les points 2 et 5 dans le diagramme. Dans ce cas, on utilise les rendements isentropiques introduits précédemment dans le chapitre 3. On a défini les rendements isentropiques d'une détente ou d'une compression adiabatiques donnés respectivement par :

$$\text{détente} \qquad \eta_{is} = \frac{\dot{W}_{\text{irr}}}{\dot{W}_{\text{rev}}} = \frac{h_{s,\text{irr}} - h_e}{h_{s,\text{rev}} - h_e}$$

$$\text{compression} \qquad \eta_{is} = \frac{\dot{W}_{\text{rev}}}{\dot{W}_{\text{irr}}} = \frac{h_{s,\text{rev}} - h_e}{h_{s,\text{irr}} - h_e}$$

Application numérique

Supposant, dans notre exemple que $\eta = 0{,}85$, on peut facilement positionner les nouveaux points 2′ et 5′. Pour le point 2′, on se souvient que la variation d'enthalpie au travers de la pompe était de 8,65 kJ/kg, elle deviendra 8,65/0,85 = 10,17. Pour le point 5, on avait $h_5 = 1\,775$ alors que, pour le point 4, on a $h_4 = 2\,748{,}62$; pour le point 5′, on aura :

$$h_{5'} = 2\,748{,}62 - 0{,}85(2\,748{,}62 - 1\,775) = 1\,921{,}04$$

Pour le point 2′, la variation est insignifiante et ne peut pas être portée sur un diagramme, en revanche, pour le point 5′, la différence est notable. Le positionnement du point 5′ (Figure 5.4) est particulièrement facile dans le diagramme (h, s) puisque l'enthalpie se lit directement.

Dans le diagramme (T, s), il est possible d'utiliser la règle des leviers pour déterminer le nouveau titre en vapeur et positionner le point 5′.

Au niveau du rendement du cycle, si l'on néglige la variation insignifiante pour le point 2, la différence provient de la diminution du travail moteur produit. Le nouveau travail représente 85 % du travail produit dans les conditions réversibles si bien que l'on a :

$$\boxed{\eta_{\text{irr}} \cong \eta_{is}\eta_{\text{rev}}} \qquad [5.17]$$

Application numérique

Soit dans le cas de l'application numérique :

$$\eta_{\text{irr}} \cong 0{,}375 \times 0{,}85 = 0{,}32$$

Ce cycle présente deux handicaps majeurs : d'une part, son rendement est faible et d'autre part, la détente humide n'est pas réaliste car elle entraîne une forte usure des turbines. Afin de surmonter ces deux difficultés, le cycle de Hirn est utilisé.

5.2.2 Le cycle à vapeur surchauffée de Hirn

Dans le cycle à surchauffe, on utilise une source chaude à plus haute température puisque la température de la source chaude est alors supérieure à la température critique. Cela amène à effectuer le changement de phase à une température inférieure à la température critique puis à surchauffer la vapeur à une température supérieure à la température de l'équilibre liquide-vapeur. Ce cycle à vapeur surchauffée possède deux avantages essentiels par rapport au cycle de base de Rankine :

– la surchauffe augmente la température d'utilisation d'une partie de la chaleur de la source chaude ;
– la surchauffe permet d'effectuer un cycle sec (il n'y a pas de vapeur humide dans la machine motrice) si la surchauffe a été choisie de telle sorte qu'en fin de détente on se trouve sur la courbe de vapeur saturante à la température du condenseur.

La méthode pour obtenir la vapeur surchauffée est d'envoyer la vapeur sèche en sortie de générateur de vapeur dans un surchauffeur (Figure 5.5) où la vapeur est portée, à pression constante, à une température plus élevée.

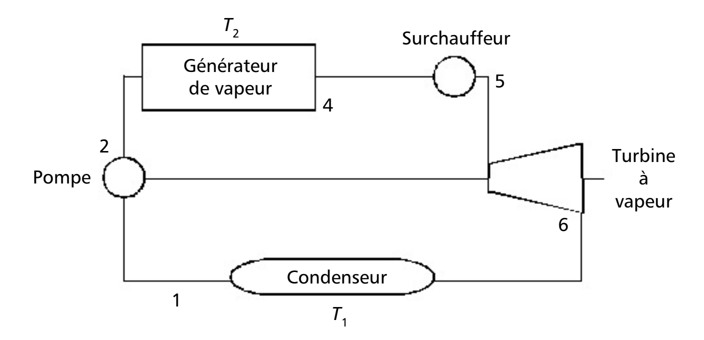


Figure 5.5 – Schéma d'une machine motrice à vapeur surchauffée (les numéros renvoient à la figure 5.6).

La surchauffe consiste donc simplement à élever la température moyenne d'utilisation de la chaleur de la source chaude tout en conservant la même température de source froide. La méthode de calcul du cycle est la même que celle présentée précédemment.

Suivant la même démarche que pour le cycle de Rankine, le rendement du cycle de Hirn s'écrit :

$$\eta = \frac{h_5 - h_6 + h_1 - h_2}{h_5 - h_2} \qquad [5.18]$$

Application numérique

Considérons un cycle de Hirn fonctionnant entre 40 °C et 300 °C pour le condenseur et le générateur de vapeur et à 500 °C pour la surchauffe. Les points (1, 2, 3, 4 et v) du cycle sont identiques à ceux calculés pour le cycle de Rankine, il nous faut maintenant calculer les points 5 et 6.

Pour le point 6, comme pour le point 5 dans le cycle de Rankine, on peut calculer ses coordonnées, à partir de la règle des leviers. On commence par calculer le titre en vapeur x, sachant que l'entropie du point 6 est égale à celle du point 5 :

$$x = \frac{s_5 - s_1}{s_v - s_1} = \frac{6{,}68 - 0{,}57}{8{,}25 - 0{,}57} = 0{,}795$$

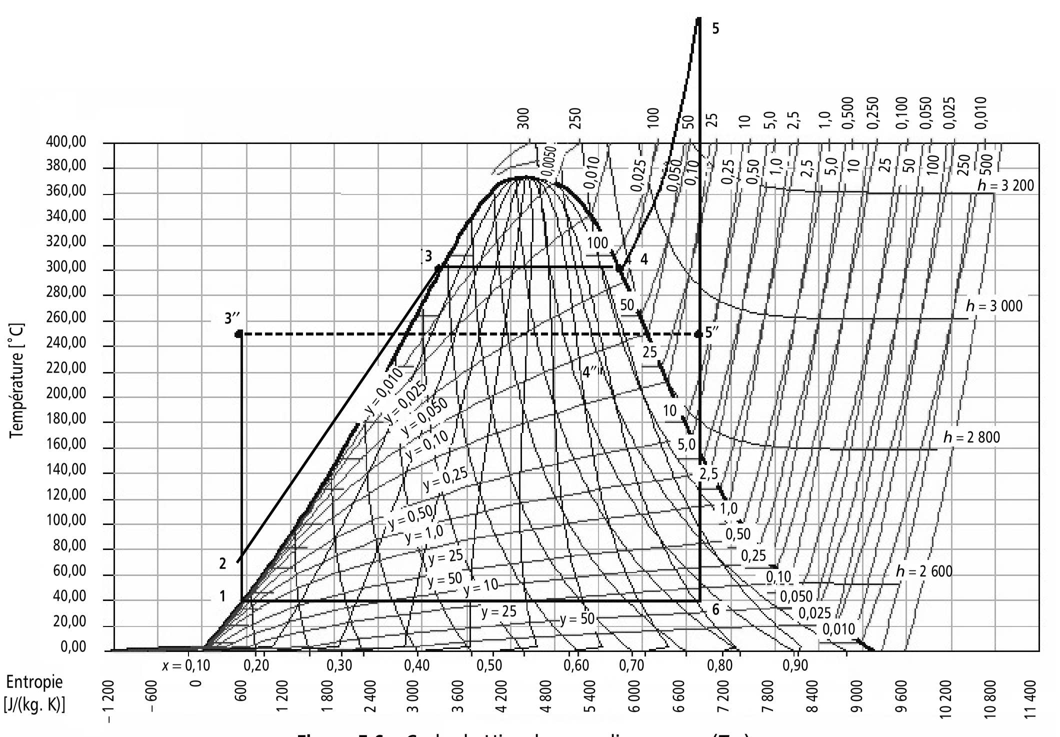


Figure 5.6 – Cycle de Hirn dans un diagramme (*T, s*).

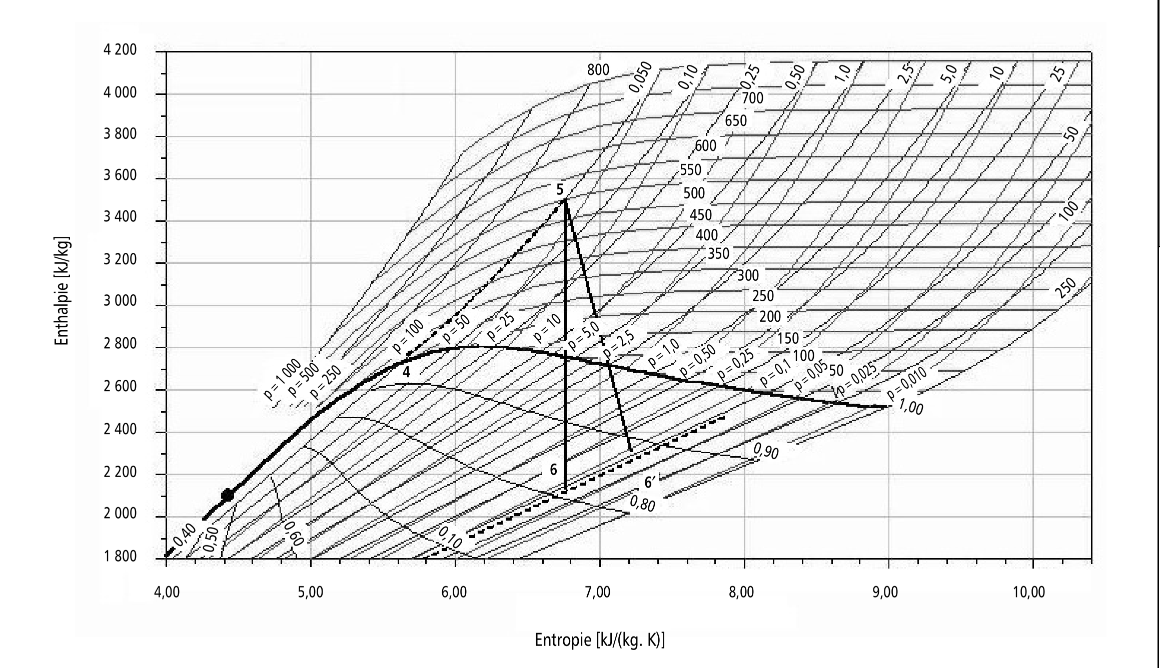


Figure 5.7 – Cycle de Hirn dans un diagramme (*h*, *s*).
La détente (56′) est une détente irréversible (voir tableau 5.2).

Tableau 5.2 – Points du cycle de Hirn calculés à partir d'un logiciel.

Point	*T* (°C)	*P* (bar)	*h* (kJ/kg)	*s* (kJ/kgK)	*v* (m³/kg)	$h_{l\text{-}v}$ (kJ/kg)
1	40	0,0738	167,46	0,57	0,00101	2 406,48
2		85,81	167,12	0,57		
3	300	85,81	1 344,63	3,25	0,00140	1 403,98
4	300	85,81	2 748,62	5,70	0,022	
v	40	0,0738	2 573,94	8,25	19,52	
5	500	85,81	3 390,86	6,68	0,03871	
6	40	0,0738	1 967,50	6,68		

Connaissant le titre en vapeur, on en déduit l'enthalpie du point 6 :

$$h_6 = 167{,}46 \times (1 - 0{,}795) + 2\,573{,}94 \times 0{,}795 = 2\,080{,}61 \text{ kJ/kg}$$

Le rendement devient :

$$\eta = \frac{h_5 - h_2 - h_6 + h_1}{h_5 - h_2} = \frac{3\,390{,}86 - 176{,}12 - 2\,080{,}61 + 167{,}46}{3\,390{,}86 - 176{,}12} = 0{,}405$$

Il faut noter que le gain est relativement modeste par rapport au cycle de Rankine (de 0,375 à 0,405, soit 3 points).

La même démarche que pour le cycle de Rankine donnera pour le rendement exergétique :

$$\eta_{ex} = \frac{\eta}{\theta_{s.c.}} = \frac{\eta}{\eta_C}$$

avec $\theta_{s.c.} = 1 - \dfrac{313}{773} = 0{,}595$ soit $\eta_{ex} = \dfrac{0{,}405}{0{,}595} = 0{,}68$

On observe que, si le rendement a légèrement augmenté, en revanche, le rendement exergétique a fortement diminué car on utilise de la chaleur à plus haute température.

■ Cycle de Carnot équivalent au cycle de Hirn

Développant la même démarche que pour le cycle de Rankine, on obtient :

$$\tilde{T}_{s.c.} = \frac{h_5 - h_2}{s_5 - s_2} \quad \text{et} \quad \tilde{T}_{s.f.} = T_{s.f.} \quad \text{d'où} \quad \eta = \frac{-w}{q_{s.c.}} = 1 - \frac{T_{s.f.}}{\tilde{T}_{s.c.}}$$

$$\tilde{T}_{s.c.} = \frac{h_5 - h_2}{s_5 - s_2} = \frac{3\,390{,}86 - 176{,}12}{6{,}68 - 0{,}57} = 526{,}1\ \text{K} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{313}{526{,}1} = 0{,}405$$

Le cycle équivalent de Carnot est un cycle fonctionnant entre 253 °C et 40 °C au lieu du cycle réel qui fonctionne entre 500 °C et 40 °C. À nouveau, on retrouve bien le rendement du cycle réel en utilisant les températures entropiques. On note que la différence entre la température de la source chaude et la température entropique est plus importante dans le cas du cycle de Hirn que dans le cas du cycle de Rankine.

5.2.3 Le cycle à vapeur resurchauffée

La figure 5.8 présente le schéma d'une installation motrice à vapeur resurchauffée. La vapeur en sortie du surchauffeur est envoyée pour détente partielle dans une première turbine. En sortie de cette turbine, les vapeurs sont resurchauffées avant d'être envoyées dans la seconde turbine dans laquelle la détente totale a lieu. Une telle installation permet d'effectuer un cycle sec avec une température de surchauffe moins élevée qu'avec un cycle à simple surchauffe. La différence importante avec les deux cycles précédents est que ce n'est plus un cycle à deux pressions mais un cycle à trois pressions (une BP, une HP et une pression intermédiaire). De plus, le nombre de resurchauffes peut être supérieur à 1.

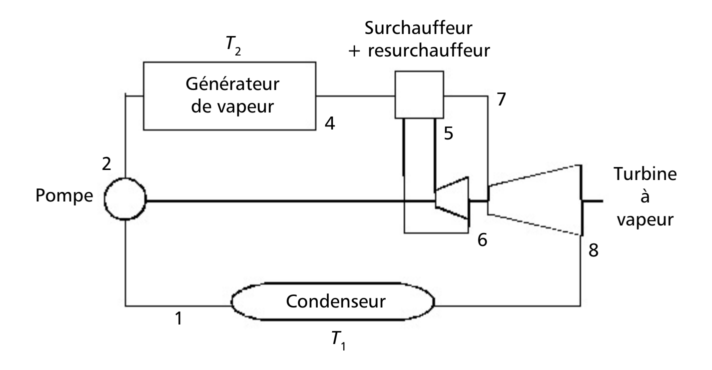


Figure 5.8 – Schéma d'une machine motrice à vapeur resurchauffée (les numéros renvoient à la figure 5.9).

Sur la figure 5.9 est tracé, sur le diagramme (h, s) de l'eau, un cycle à vapeur resurchauffée (456′78′) dans lequel les deux détentes ne sont pas isentropiques. On constate que les deux détentes sont des détentes sèches et le rendement du cycle peut se calculer facilement directement d'après le diagramme.

5.2.4 Les cycles à vapeur à régénération (cycles à soutirage)

Le principe des cycles à régénération consiste à prélever de la chaleur au fluide de travail lors de sa détente et à utiliser cette chaleur pour le préchauffage du liquide à sa sortie du condenseur. Sur la figure 5.10 est représenté un cycle idéal à régénération où sont portés :

– le cycle de Rankine de base (sans surchauffe) [12345′1] ;
– un cycle de Carnot [1′345′1′] correspondant à l'écart maximum de température du cycle de Rankine ;
– le cycle à régénération [123451].

L'idée du cycle à régénération est simple, elle vient de l'observation que si on savait trouver une transformation permettant au fluide de décrire le trajet 44′5, où ce trajet est rigoureusement parallèle, dans le diagramme

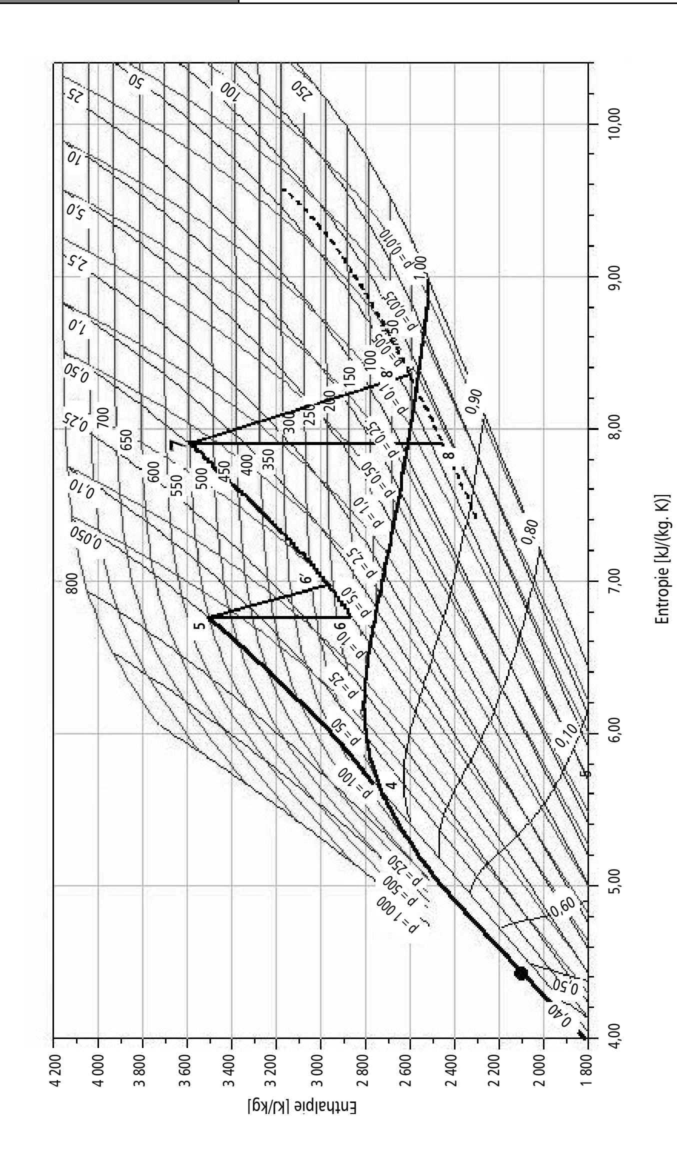


Figure 5.9 – Cycle à vapeur resurchauffée dans un diagramme (*h*, *s*).

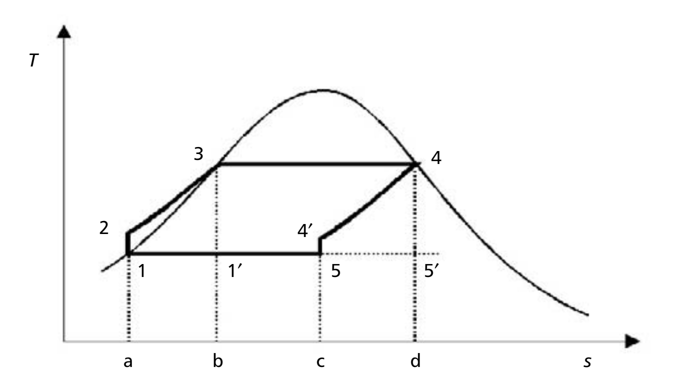


Figure 5.10 – Cycle idéal à régénération dans un diagramme (*T*, *s*).

(*T*, *s*), au trajet 321, la chaleur nécessaire au préchauffage du liquide entre les points 2 et 3 (Figure 5.10) serait rigoureusement égale à la quantité de chaleur cédée par le fluide en se refroidissant entre les points 4 et 4′. En effet, dans un tel cycle idéal, la ligne 45 étant rigoureusement parallèle à la ligne 31, les aires [123ba1] et [54′4dc5] sont égales, ce qui démontre bien que la chaleur cédée au liquide en préchauffage est bien égale à celle prélevée sur la vapeur qui se détend. Entre 5′ et 5, le titre en vapeur a augmenté ce qui indique qu'une partie du liquide formé au cours de la détente s'est vaporisée dans cette transformation 45. Un point important est que cette chaleur, qui est échangée à température variable, est interne au cycle et n'est pas échangée avec les sources extérieures de chaleur. De ce fait, si ces deux quantités de chaleur pouvaient être échangées à l'intérieur du cycle sans faire appel à des sources extérieures de chaleur, alors, les seuls échanges avec les sources extérieures de chaleur seraient des échanges isothermes et l'on obtiendrait un cycle de Carnot à deux températures.

Grâce à ce procédé de régénération, les quantités de chaleur échangées par le cycle avec les sources extérieures de chaleur le sont aux températures constantes des sources chaude et froide.

Dans la pratique, pour s'approcher de ce cycle idéal, on effectue des soutirages de vapeur : chaque soutirage prélève de la vapeur chaude que l'on dirige vers un réchauffeur dans lequel rentre également l'eau liquide qui vient du condenseur et se dirige vers le générateur de vapeur; la vapeur se condense et cède sa chaleur de condensation à l'eau qui s'échauffe. Avec plusieurs réchauffeurs en cascade, on peut ainsi s'approcher d'un cycle idéal à régénération.

Il existe plusieurs façons d'effectuer la régénération, nous allons en citer deux.

■ Régénération par échange à contact indirect

Cette solution (Figure 5.11) consiste à prélever, au cours de la détente dans la turbine et à différents niveaux de températures judicieusement choisis, des débits convenables de vapeur et à les faire se condenser sur des tubes parcourus successivement d'étage en étage par le liquide HP à réchauffer.

Avec cette solution, tout le fluide de travail circule dans le condenseur et dans le générateur de vapeur.

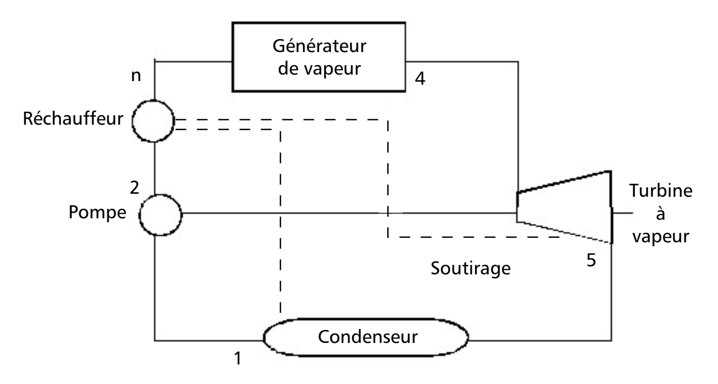


Figure 5.11 – Schéma d'une machine motrice à vapeur à soutirage avec réchauffeur à contact indirect : il y a retour au condenseur de la vapeur soutirée (les numéros renvoient à la figure 5.12).

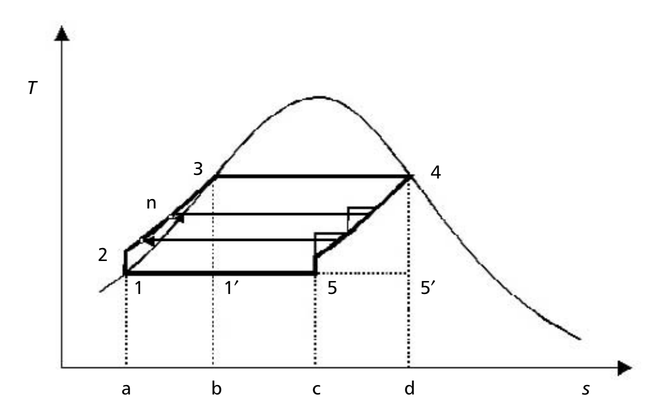


Figure 5.12 – Cycle idéal à soutirage avec régénérateur à contact indirect dans un diagramme (T, s).

■ Régénération par échange à contact direct

Cette solution consiste à condenser la vapeur en cours de détente directement sur le fluide thermodynamique à l'état liquide en cours de chauffage. À chaque étage, on a donc une partie de la vapeur qui sort de la turbine pour aller en un point du circuit au-delà du condenseur sans passer par le condenseur.

Le bilan de masse est totalement modifié par rapport au cas précédent puisque maintenant le débit massique dans le générateur n'est plus égal au débit massique dans le condenseur. D'autre part, le bilan enthalpique est également excessivement différent de celui de l'échange à contact indirect. L'échange de chaleur provient non pas d'un prélèvement d'enthalpie sur la vapeur en cours de détente mais d'un prélèvement de vapeur. Contrairement au cas précédent du soutirage, la chaleur n'est plus extraite sur le fluide mais c'est du fluide qui est extrait.

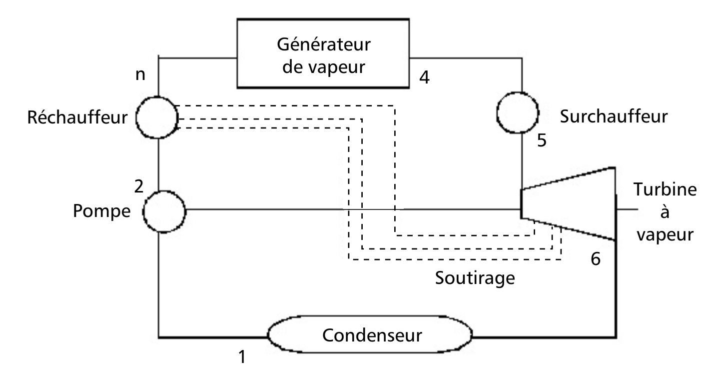


Figure 5.13 – Schéma d'une machine motrice à vapeur à soutirage avec réchauffeur à contact direct : il n'y a pas de retour au condenseur de la vapeur soutirée (les numéros renvoient à la figure 5.14).

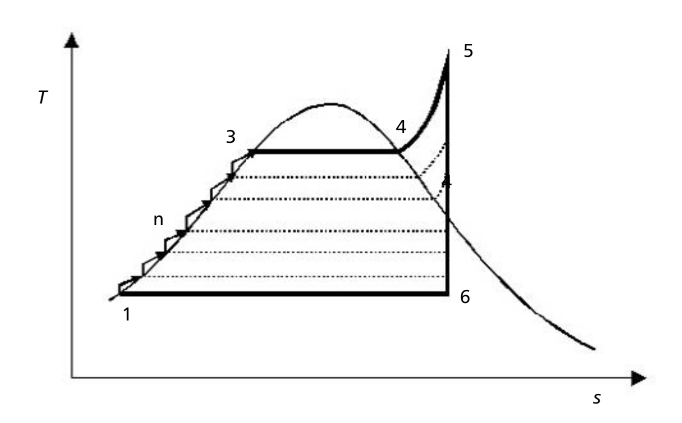


Figure 5.14 – Cycle idéal à soutirage avec régénérateur à contact direct dans un diagramme (*T*, *s*).

5.2.5 Le cycle supercritique à vapeur

La recherche de rendements plus élevés a conduit à utiliser des températures de sources chaudes de plus en plus élevées. Les améliorations de résistance des matériaux permettent d'augmenter d'une part les températures et d'autre part les pressions de fonctionnement. C'est ainsi que des cycles supercritiques ont été testés (Figure 5.15). Dans un tel cycle, il n'y a plus de changement de phase dans le réchauffeur : il y a contournement du point critique.

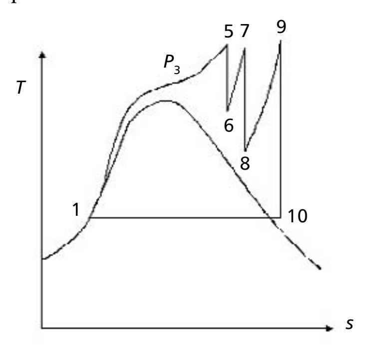


Figure 5.15 – Cycle supercritique.

Sur la figure 5.16a, un tel cycle supercritique avec trois détentes est représenté dans un diagramme (h, s). Le calcul du rendement s'effectue simplement à partir de la lecture des points de la détente sachant que l'enthalpie du point 1 est $h_1 = 192$ kJ/kg correspondant à une pression et une température saturante respectivement de 0,1 bar et 45,8 °C.

Tableau 5.3 – Calcul des points pour le cycle supercritique.

Points	1	5	6	7	8	9	10
T **(°C)**	45,8	600	330	600	168	600	147
P **(bar)**	0,1	250	50	50	2,5	2,5	0,1
h **(kJ.kg^{-1})**	192	3 491	3 013	3 666	2 803	3 703	2 776
s **(J.kg^{-1}K^{-1})**	649	6 360	6 360	7 258	7 258	8 673	8 673

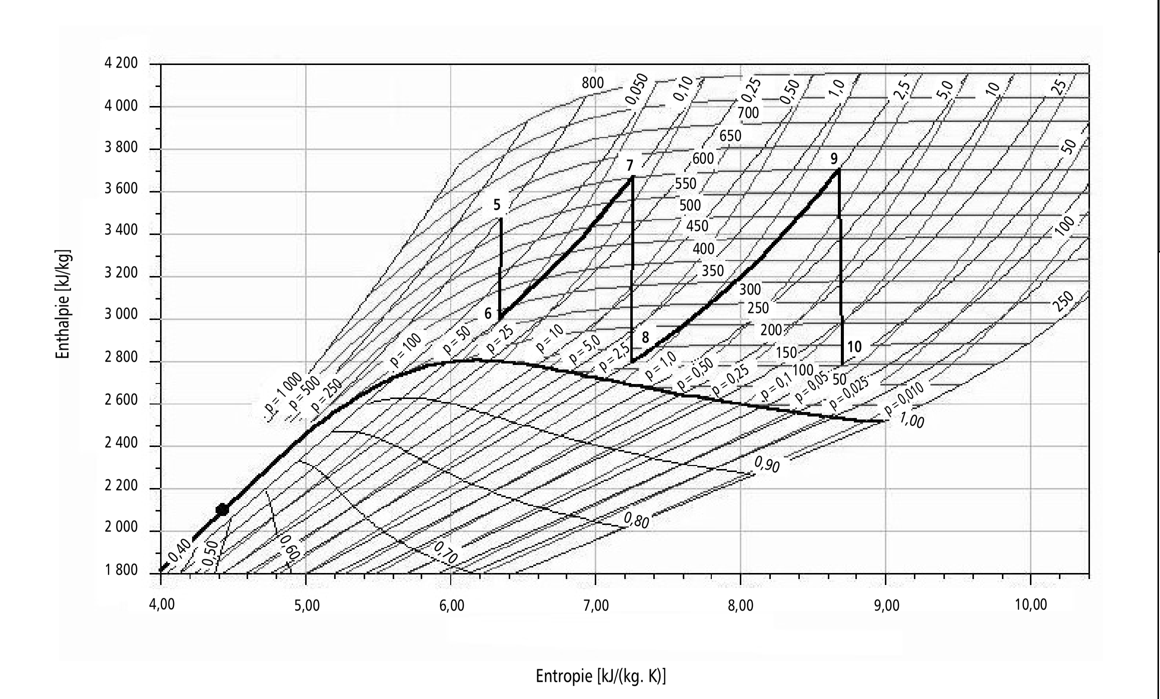


Figure 5.16a – Cycle supercritique avec trois détentes dans un diagramme (*h*, *s*).

$$\eta = \frac{h_5 - h_6 + h_7 - h_8 + h_9 - h_{10}}{h_5 - h_1 + h_7 - h_6 + h_9 - h_8} = \frac{3\,491 - 3\,013 + 3\,666 - 2\,803 + 3\,703 - 2\,776}{3\,491 - 192 + 3\,666 - 3\,013 + 3\,073 - 2\,803} = 0{,}537$$

Le rendement de Carnot du cycle fonctionnant entre 600 °C et 45,8 °C est égal à :

$$\eta_C = 1 - \frac{319}{873} = 0{,}635$$

Le rendement thermodynamique, ou rendement exergétique, d'un tel cycle supercritique endoréversible est égal à 0,85, ce qui est excellent.

Une centrale thermique de 400 MW_e fonctionnant suivant un cycle supercritique à 285 bar et trois détentes à 580 °C a été testée avec un rendement de 0,45 au Danemark.

5.2.6 Le cycle moteur à vapeur et à contre-pression (cogénération)

Avec les cycles à vapeur, le rendement est toujours inférieur à 0,5, ce qui signifie que plus de la moitié de l'énergie primaire est perdue. Or, il est possible de valoriser tout ou partie de la chaleur rejetée à la source froide : c'est la cogénération dans laquelle on génère de l'électricité et de la chaleur à moyenne température. Le cycle à contre-pression est un exemple de cogénération. Dans ce cas, on génère de la vapeur moyenne pression (par exemple à 5 bar) qui peut être utilisée dans des process industriels (dans l'agroalimentaire par exemple). Si la vapeur est utilisée, le cycle est éventuellement un cycle ouvert dans lequel la machine à vapeur est alimentée en eau à partir d'une réserve ou du réseau; la vapeur est utilisée ailleurs et l'eau condensée est soit récupérée soit perdue. Il est possible de traiter exactement ce système thermodynamique ouvert, néanmoins, cela exige d'avoir une connaissance fine des flux de l'eau dans le site. C'est la raison pour laquelle on assimilera ce cycle ouvert à un cycle fermé dans lequel nous supposons que la vapeur est condensée et réutilisée dans le cycle. Dans ces conditions, l'analyse du cycle est identique aux analyses précédentes à la différence près que la température de condensation est plus élevée et que la chaleur rejetée à la source froide est utilisée. Le rendement énergétique est alors le rende-

ment global de cogénération défini comme le rapport entre l'énergie utile et l'énergie à payer :

$$\eta_g = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie à payer}} = \frac{|w| + |q_{\text{s.f.}}|}{q_{\text{s.c.}}} = 1 \qquad [5.19]$$

En l'absence de pertes, le rendement global est donc égal à 1 : toute l'énergie primaire est récupérée. Une partie de la chaleur haute température de la source chaude est convertie en travail alors qu'une autre partie est dégradée en chaleur moyenne température. Utilisant la relation [5.4], le rendement exergétique de ce cycle donne :

$$\begin{cases} q_{\text{s.c.}}\theta_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}}\theta_{\text{s.f.}} + w - E_{\text{xd}} = 0 \\ \eta_{\text{ex}} = \dfrac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \dfrac{|q_{\text{s.f.}}\theta_{\text{s.f.}}| + |w|}{q_{\text{s.c.}}\theta_{\text{s.c.}}} \end{cases} \qquad [5.20]$$

Le rendement exergétique dépend des conditions opératoires du cycle à contre-pression retenu. Considérons un cycle de Hirn à contre-pression dans lequel on produit de la vapeur à 5 bar et supposons que le rendement isentropique de turbine est égal à 0,85 (Figure 5.16b). Les points 3, 4 et 5 sont inchangés par rapport au cycle de Hirn avec une condensation à 40 °C et le tableau de points du cycle devient le suivant (tableau 5.4).

Tableau 5.4 – Points du cycle de Hirn à contre-pression calculés à partir d'un logiciel.

Point	*T* (°C)	*p* (bar)	*h* (kJ/kg)	*s* (kJ/kgK)	*v* (m^3/kg)	$h_{l\text{-}v}$ (kJ/kg)
1	152	5	640	1,86	0,00109	2 108
3	300	85,81	1 344,63	3,25	0,00140	1 403,98
4	300	85,81	2 748,62	5,70	0,022	
5	500	85,81	3 390,86	6,68	0,03871	
6	152	5	2 689	6,68		
6′	172	5	2 794,4	6,92		

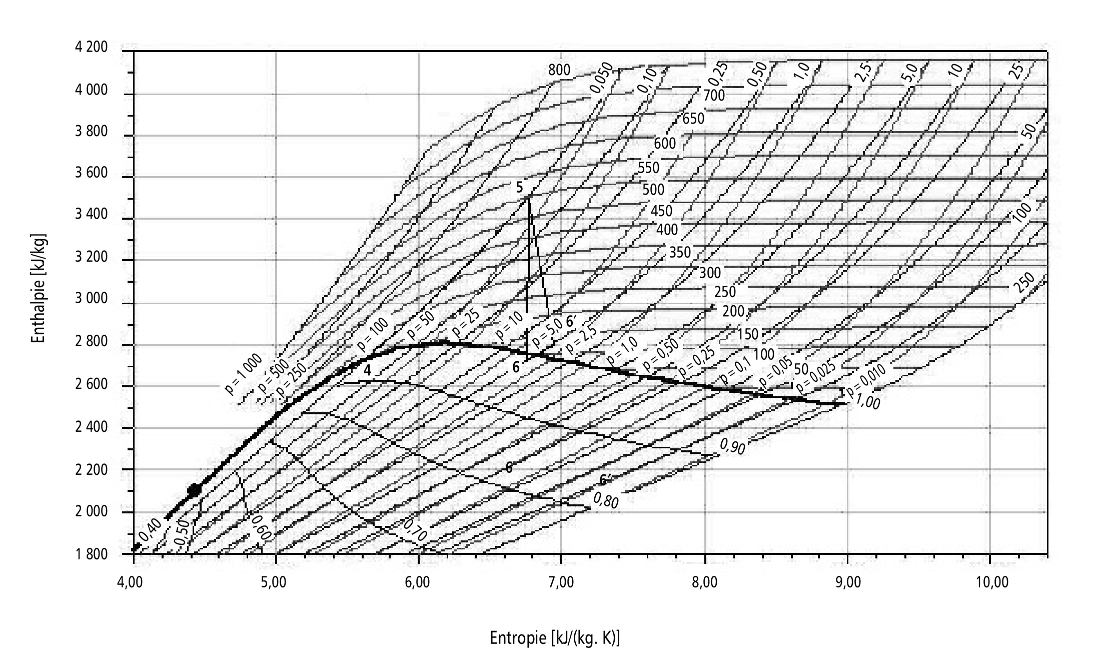


Figure 5.16b – Cycle de Hirn à contre-pression dans un diagramme (*h*, *s*) (voir tableau 5.4).

Le titre en vapeur du point 6 est maintenant égal à 0,972. Compte tenu du rendement isentropique de détente de 0,85, le point 6′ se trouve en vapeur surchauffée. Le bilan énergétique donne :

$$w = -596{,}5 \text{ kJ/kg} \quad q_{\text{s.f.}} = -2\,154 \text{ kJ/kg} \quad q_{\text{s.c.}} \sim 2\,750 \text{ kJ/kg}$$

Le rendement pour la production d'énergie mécanique est maintenant égal à $\eta = \dfrac{596{,}5}{2\,750} = 0{,}22$ alors qu'il était égal à $0{,}405 \times 0{,}85 = 0{,}34$ pour le cycle de Hirn avec condensation à 40 °C et le rendement global est égal à 1.

Prenant 300 K comme température de référence, les facteurs de Carnot sont respectivement égaux à $\theta_{\text{s.c.}} = 0{,}61$ et $\theta_{\text{s.f.}} = 0{,}23$ et le rendement exergétique est égal à :

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{596{,}5 + 2\,154 \times 0{,}23}{2\,750 \times 0{,}61} = 0{,}65$$

Alors que le rendement global est égal à 1, le rendement exergétique n'est égal qu'à 0,65 : la dégradation de la chaleur de 500 °C à 152 °C est pénalisante. On note que le rendement exergétique du cycle de Hirn avec condensation à 40 °C était égal à $0{,}68 \times 0{,}85 = 0{,}58$, il y a donc amélioration du rendement global et du rendement exergétique mais dégradation du rendement de conversion thermomécanique avec le cycle à contre-pression.

5.3 Les cycles moteurs à gaz

Les cycles à vapeur présentent de nombreux avantages, notamment le changement de phase permet d'atteindre des puissances importantes pour de faibles débits massiques. Néanmoins, le niveau de température des transitions de phase est faible, ce qui limite l'utilisation de ces cycles vers les hautes températures. Les cycles supercritiques permettent d'élever la température de la source chaude, mais il existe des limites technologiques dues aux pressions et températures élevées de fonctionnement. Or, d'après le rendement de Carnot, nous savons que les rendements

élevés correspondent à des températures élevées. Les cycles à vapeur ne permettent pas réellement de tirer profit des températures élevées de la combustion, d'où l'intérêt d'utiliser des gaz comme fluides thermodynamiques avec la perspective d'utiliser des cycles fonctionnant aux hautes températures obtenues par la combustion.

De nombreux moteurs thermiques utilisent un gaz (très souvent l'air) comme fluide de travail. Le moteur automobile à combustion, les moteurs à réaction des avions ainsi que les turbines à gaz pour générer de l'électricité sont les exemples les plus répandus des moteurs à gaz. Dans tous les moteurs cités à l'instant, il y a changement de composition chimique du gaz au cours du procédé provenant de la combustion du mélange combustible + air. C'est la raison pour laquelle ces moteurs sont appelés moteurs à combustion interne par opposition aux moteurs à cycles fermés à vapeur et à source chaude externe présentés précédemment, dans lesquels la chaleur à la source chaude provient soit de la combustion externe d'un combustible fossile ou d'une autre énergie (nucléaire, solaire, rejet thermique, etc.). De plus, les cycles à gaz à combustion interne sont caractérisés par le fait que, très souvent, ce sont des cycles ouverts par opposition aux cycles de vapeur qui sont, généralement, des cycles fermés.

5.3.1 Les hypothèses pour l'analyse des cycles ouverts

L'analyse thermodynamique de ces cycles ouverts diffère de celle des cycles fermés dans la mesure où le fluide de travail ne décrit pas un cycle puisque le gaz n'est pas recyclé : l'état du gaz d'échappement est différent de celui du gaz d'admission. Pour analyser ces cycles à combustion interne, il est courant d'assimiler ces moteurs à des cycles fermés qui rendent bien compte des cycles ouverts. À cette fin, les approximations suivantes sont effectuées :

– la combustion est assimilée à un transfert de chaleur provenant d'une source extérieure de chaleur ;
– le cycle est artificiellement fermé en considérant des transferts de chaleur avec le milieu extérieur (pour simuler l'admission et l'échappement des gaz dans un moteur réel) ;
– tous les échanges et transferts internes sont réversibles ;
– on considère l'air comme un gaz parfait.

Néanmoins, tous les moteurs à gaz ne sont pas des moteurs à combustion interne fonctionnant en cycle ouvert, certains fonctionnent en cycle fermé et avec apport externe de chaleur.

Dans un premier temps, ce sont ces cycles à gaz parfaits fermés que nous allons considérer.

5.3.2 Le cycle de Carnot

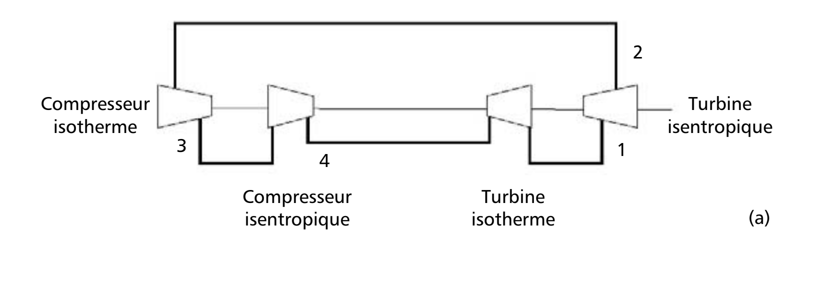
Le cycle de Carnot a déjà été discuté précédemment, nous ne l'évoquons à nouveau que pour présenter deux réalisations susceptibles de produire un cycle de Carnot en circuit fermé (Figure 5.17) :

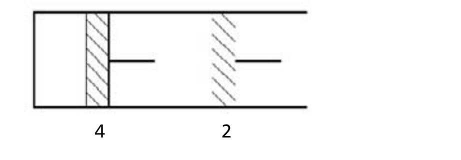
– un moteur alternatif à piston dans lequel toute la masse gazeuse subit la même évolution au même instant. Pour le gaz, on a donc des séquences temporelles alternées, on a un seul état thermodynamique du cycle présent dans le circuit à un instant donné ;
– un moteur à écoulement permanent dans lequel quatre composants fonctionnent simultanément. Le gaz décrit des séquences spatio-temporelles alternées. Chaque élément de gaz décrit le même cycle mais à des moments différents. À tout instant, on a en présence dans le circuit des éléments se trouvant dans les différents états thermodynamiques du cycle.

Une des raisons principales pour lesquelles le cycle de Carnot à gaz n'est pas techniquement réalisable réside dans la difficulté à effectuer de façon réversible les détente et compression isothermes : ceci exigerait des surfaces d'échange très importantes et ne pourrait conduire qu'à des flux de chaleur et donc des puissances motrices très faibles, conséquence en partie de la faible capacité calorifique de l'air.

5.3.3 Le cycle d'Ericsson

C'est un cycle ditherme réversible fermé qui comporte deux isobares et deux isothermes (Figure 5.18). Pour réaliser ce cycle, il faut disposer (Figure 5.19) d'un compresseur où est effectuée la compression isotherme à basse température, d'une turbine isotherme à haute température d'où est extraite l'énergie mécanique et d'un régénérateur permettant de récupérer la chaleur du gaz chaud pour chauffer le gaz





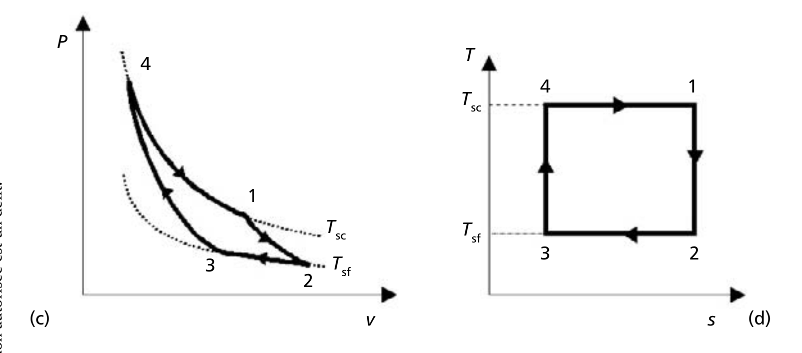


Figure 5.17 – Deux réalisations envisageables pour produire un cycle de Carnot en circuit fermé (moteur alternatif/moteur à écoulement permanent). (a) Machine stationnaire décrivant le cycle de Carnot à gaz en régime permanent. (b) Machine alternative à piston effectuant un cycle de Carnot à gaz. Représentation du cycle (c) dans un diagramme (*P*, *v*) et (d) dans un diagramme (*T*, *s*).

froid. Les échanges internes de chaleur sont effectués dans un échangeur à contre-courant (régénérateur) dans lequel le gaz BP (basse pression) qui se refroidit cède de la chaleur au gaz HP (haute pression) qui se réchauffe. Si l'on suppose que les échanges sont idéalement réversibles (pas de perte de charge et différence de température infiniment petite pour assurer le transfert de chaleur), la chaleur (aire [14dc1]) cédée par le gaz en refroidissement, q_i, est rigoureusement égale à la chaleur (aire [23ba2]) prélevée par le gaz en chauffage car les isobares sont parallèles pour un gaz parfait. Ce cycle a donc le même rendement qu'un cycle de Carnot.

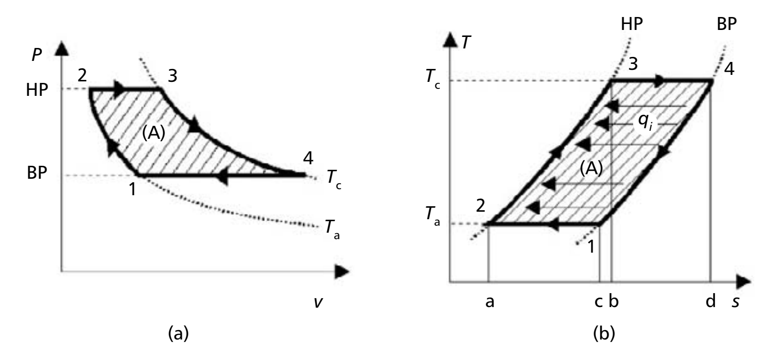


Figure 5.18 – Représentation d'un cycle d'Ericsson (a) dans un diagramme (P, v) et (b) dans un diagramme (T, s).

L'aire hachurée dans le diagramme (P, v) représentant le travail mécanique est égale à l'aire hachurée dans le diagramme (T, s) à cause du premier principe. La difficulté à réaliser ce cycle provient essentiellement de la difficulté à réaliser le régénérateur. Néanmoins le cycle d'Ericsson est le cycle privilégié des turbines à gaz à compression et détente isothermes car il a un rendement correct et n'exige pas un rapport de compression élevé.

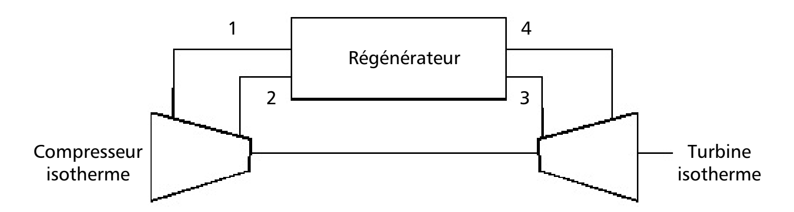


Figure 5.19 – Schéma de principe des composants pour un cycle d'Ericsson fonctionnant avec régénérateur.

5.3.4 Le cycle de Stirling

Ce cycle, voisin du cycle d'Ericsson, est fermé et comporte encore deux isothermes mais il comporte deux isochores en lieu et place des deux isobares du cycle d'Ericsson (Figure 5.20). Comme le cycle d'Ericsson, le cycle de Stirling a un rendement égal au cycle de Carnot et la difficulté à le réaliser réside à nouveau dans la difficulté à réaliser un régénérateur performant. Ce cycle est le cycle de référence des moteurs à gaz

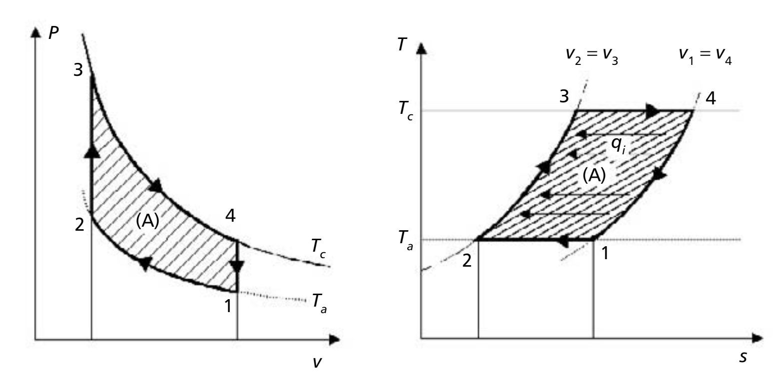


Figure 5.20 – Représentation d'un cycle de Stirling dans un diagramme (*P*, *v*) et (*T*, *s*).

chaud dans lesquels la chaleur est fournie par une combustion externe ou par une autre source de chaleur (les centrales thermiques solaires à concentration du rayonnement solaire et destinées à produire de l'électricité, actuellement en cours de développement en Californie, fonctionnent à haute température et utilisent des moteurs Stirling couplés à des caloducs à métal fondu). Dans la réalité, le cycle effectivement suivi est le plus souvent un intermédiaire entre les cycles de Stirling et d'Ericsson.

5.3.5 Le cycle de Joule (ou de Brayton)

Le cycle de Joule peut être réalisé en circuit fermé (généralement avec combustion externe) ou en cycle ouvert (généralement avec combustion interne).

■ Cycle fermé endoréversible

C'est un cycle ditherme endoréversible : les transformations internes au cycle sont réversibles; en revanche les transferts de chaleur avec l'extérieur, qui s'effectuent à température variable, ne sont pas réversibles. Le cycle comprend deux isobares et deux adiabates réversibles (donc deux isentropes). Ce cycle peut être réalisé avec un circuit fermé comprenant quatre composants (Figure 5.21) : un compresseur adiabatique, une

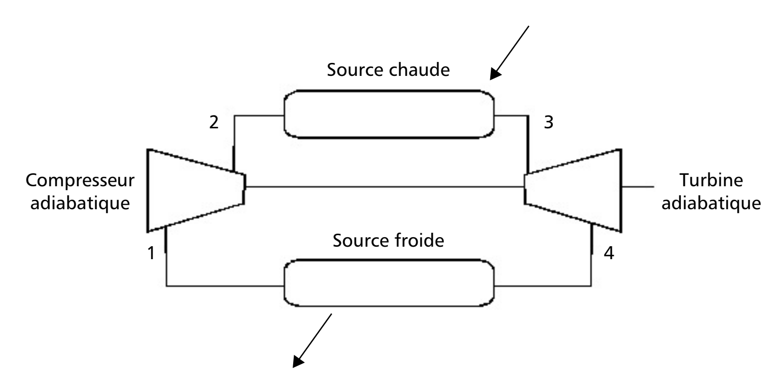


Figure 5.21 – Schéma de principe des composants pour un cycle de Joule fonctionnant en circuit fermé.

turbine à gaz adiabatique et deux échangeurs de chaleur (un échangeur haute température et un échangeur basse température).

L'air BP en 1 (Figures 5.21 et 5.22) est comprimé, à sa sortie du compresseur en 2 à la HP, il est chauffé à pression constante dans la chambre à combustion. Ensuite, il est détendu à la BP dans une turbine, une partie du travail fourni est utilisée par le compresseur, le reste du travail est utilisé. À la sortie de la turbine en 4, l'air est refroidi à pression constante avant d'être à nouveau comprimé.

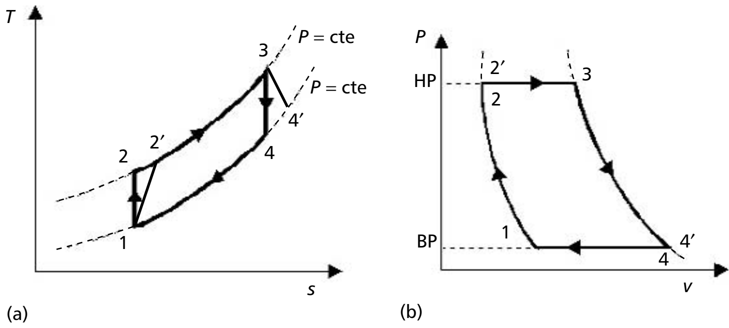


Figure 5.22 – Représentation d'un cycle de Joule (a) dans un diagramme (T, s) et (b) un diagramme (P, v).

Le cycle est présenté dans le seul diagramme (T, s), mais il faut noter que le diagramme (h, s) est très proche du diagramme (T, s), aux unités près, dans la mesure où, pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température. L'application du premier principe au système cyclique fermé global donne :

$$q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}} + w_t + w_c = 0$$

soit :

$$w_{\text{ut}} = w_t + w_c = -(q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}})$$

où w_{ut} est le travail utile et w_t est le travail délivré par la turbine alors que w_c est le travail de compression. Lors du chauffage à pression constante

entre les points 2 et 3, un volume élémentaire de fluide, de masse constante et unitaire, évolue à pression constante mais à température et volume variables : c'est un système fermé déformable. Lors de la définition de l'enthalpie dans le chapitre 1, nous avons vu que la variation d'enthalpie à pression constante est égale à la chaleur échangée avec le milieu extérieur et par ailleurs que la variation d'enthalpie est donnée par :

$$\mathrm{d}h_P = c_P \mathrm{d}T$$

donc, pendant les phases isobares de chauffage (2-3) et de refroidissement (1-4), on obtient :

$$q_{\text{s.c.}} = q_{2-3} = h_3 - h_2 = c_P\left(T_3 - T_2\right) \qquad q_{\text{s.f.}} = q_{4-1} = h_1 - h_4 = c_P\left(T_1 - T_4\right)$$

si bien que le travail utile (somme du travail de la turbine et du travail du compresseur) fourni pour une masse unitaire de fluide est donné par :

$$-w_{\text{ut}} = c_P\left[\left(T_3 - T_2\right) + \left(T_1 - T_4\right)\right] \qquad [5.21]$$

Pour évaluer les températures aux différents points du cycle, on peut soit utiliser des tables ou diagrammes dans le cas des gaz réels, soit utiliser les relations pour les gaz parfaits.

Cas des gaz réels. Le rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{c_P[(T_3 - T_2) + (T_1 - T_4)]}{c_P(T_3 - T_2)}$$

Cas des gaz parfaits. Les points 1 et 2 sont sur une isentrope de même que les points 3 et 4 si bien que, pour un gaz parfait, l'on a :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \text{ et } \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_3}{P_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Comme 2-3 et 1-4 sont deux isobares, on a $P_2 = P_3$ et $P_4 = P_1$ d'où :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = n \qquad [5.22]$$

Définissant $\frac{T_3}{T_1} = \tau$ et tenant compte de $\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3}\frac{T_3}{T_1} = \frac{\tau}{n}$, on obtient, d'après [5.21] :

$$-w_{\text{ut}} = c_P T_1 \left[(\tau - n) + \left(-\frac{\tau}{n} + 1 \right) \right] = c_P T_1 (\tau - n)\left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

et le rendement :

$$\eta = -\frac{w_{\text{ut}}}{q_{\text{s.c.}}} = 1 - \frac{1}{n} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad [5.23]$$

Notons que le rendement dépend du fluide par l'intermédiaire du γ et du taux de compression qui interviennent dans le calcul de n mais ne dépend pas directement de la pression ni de la température de la source chaude. Le rendement sera d'autant plus élevé que la température T_2 sera élevée donc que le taux de compression sera élevé.

Le rendement du cycle de Carnot fonctionnant entre les températures extrêmes du cycle de Joule serait :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3} = 1 - \frac{1}{\tau} \qquad [5.24]$$

La comparaison des formules [5.23] et [5.24] nous indique que le cycle de Carnot équivalent au cycle de Joule serait un cycle de Carnot fonctionnant entre les températures T_2 et T_1.

À titre d'application, considérons un cycle de Joule endoréversible fonctionnant entre 20 °C et 900 °C comme températures extrêmes et entre les pressions de 1 bar et de 7 bar, le gaz étant l'air. Pour utiliser la formule [5.23], il nous faut d'abord déterminer n qui est donné par [5.22]. Dans la mesure où, pour l'air, $\gamma = 1{,}4$, on obtient $T_2 = 510$ K, $T_4 = 674$ K et $\eta = 1 - 1/1{,}74 = 0{,}425$. Le rendement de Carnot, quant à lui, est donné par $\eta_c = 1 - 1/4 = 0{,}75$.

Une différence essentielle entre un cycle de Joule et un cycle de Rankine qui mérite d'être soulignée est l'importance de l'énergie utilisée

pour la compression. Dans l'exemple cité plus haut, et avec l'hypothèse des gaz parfaits, on a :

$$\frac{w_c}{|w_t|} = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_4} = 0,43$$

Le travail de compression du gaz représente 43 % de l'énergie fournie par la turbine alors que, dans le cas du cycle de Rankine (ou de Hirn), le travail de compression du liquide représente moins de 1 % de l'énergie fournie à la détente, d'où l'importance de la qualité du compresseur dans le cas du cycle de Joule.

■ Cycle fermé avec compression et détente irréversibles

Supposons que les conditions opératoires soient identiques : mêmes températures extrêmes et mêmes pressions de fonctionnement. Ni les isobares ni les points 1 et 3 ne sont modifiés. En revanche, les points 2 et 4 le sont. Pour obtenir les nouveaux points 2′ et 4′ (Figure 5.22), on utilise les rendements isentropiques de détente et de compression :

$$h_{2'} - h_1 = \frac{h_2 - h_1}{\eta_{is}^c} \quad \text{et} \quad h_3 - h_{4'} = \eta_{is}^d \left(h_3 - h_4\right)$$

où les exposants « *c* » et « *d* » valent pour compression et détente dans le rendement isentropique.

Si le gaz est un gaz parfait, *h* ne dépend que de la température si bien que les différences d'enthalpie se ramènent à des différences de températures (avec le facteur de la chaleur massique) :

$$T_{2'} - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{\eta_{is}^c} \quad \text{et} \quad T_3 - T_{4'} = \eta_{is}^d \left(T_3 - T_4\right)$$

Le travail mécanique utile est donné par :

$$-w_{ut} = h_3 - h_{4'} - h_{2'} + h_1 = c_P(T_3 - T_{4'} - T_{2'} + T_1) = c_P(T_3 - T_{2'} - T_{4'} + T_1)$$

Par ailleurs :

$$q_{\text{s.c.}} = c_p(T_3 - T_{2'})$$

$$\eta_{\text{irr}} = \frac{T_3 - T_{2'} - (T_{4'} - T_1)}{T_3 - T_{2'}} = 1 - \frac{(T_{4'} - T_1)}{T_3 - T_{2'}}$$

En faisant à nouveau intervenir les coefficients $n = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4}$ et $\tau = \frac{T_3}{T_1}$ obtenus dans le cas des compression et détente isentropiques et en tenant compte des définitions des rendements isentropiques, on obtient :

$$\boxed{\eta_{\text{irr}} = \frac{\left[\eta_{is}^{d}\,\frac{\tau}{n} - \frac{1}{\eta_{is}^{c}}\right](n-1)}{\tau - 1 - \left(\frac{n-1}{\eta_{is}^{c}}\right)}} \qquad [5.25]$$

On observe à nouveau que ce rendement ne dépend pas directement de la pression ni de la température de la source chaude. Cependant, il ne faut pas oublier que, dans la pratique, les rendements isentropiques dépendent des taux de compression et de détente.

L'application au cas cité plus haut, en prenant les deux rendements isentropiques égaux à 0,85, donne :

$$\eta_{\text{irr}} = \frac{\left(0{,}85\,\frac{4}{1{,}74} - \frac{1}{0{,}85}\right)(1{,}74 - 1)}{4 - 1 - \frac{1{,}74 - 1}{0{,}85}} = 0{,}268$$

Contrairement au cas des cycles à vapeur où le rendement du compresseur n'a que peu d'influence sur le rendement global, ici le rendement du compresseur et celui de la turbine jouent tous les deux un rôle essen-

tiel. Dans la mesure où il a été vu que le travail de compression correspondait à 43 % de l'énergie fournie par la turbine isentropique, avec des rendements isentropiques de 0,85, le travail de compression irréversible représente maintenant 50 % de l'énergie de détente isentropique et 60 % de l'énergie de détente irréversible, ce qui est considérable.

Lorsqu'on utilise les propriétés des gaz réels, il faut calculer les enthalpies à partir des tables.

■ Cycles de Joule améliorés

□ Cycle à récupérateur

Plusieurs améliorations peuvent être apportées à ce cycle de base de Joule. La première amélioration tient au fait que la température de l'air refoulé est très élevée (501 °C dans le cas de la détente isentropique, et encore plus élevée dans le cas d'une détente non isentropique). Cet air refoulé peut être utilisé pour préchauffer, grâce à l'utilisation d'un récupérateur de chaleur, l'air en sortie de compresseur.

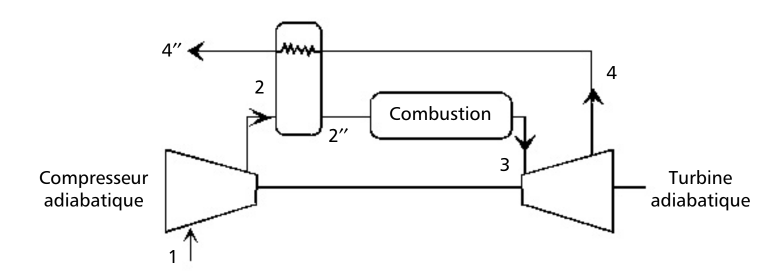


Figure 5.23 – Cycle de Joule avec récupérateur.

Les débits d'air dans les circuits BP et HP du récupérateur étant égaux, le bilan d'énergie sur le récupérateur s'écrit :

$$h_{4''} - h_4 = h_{2''} - h_2$$

à écoulement isobare dans chaque circuit, on obtient :

$$c_p(T_{4''} - T_4) = c_p(T_{2''} - T_2) \Rightarrow (T_{4''} - T_4) = (T_{2''} - T_2)$$

On définit l'efficacité ε_{rec} du récupérateur par :

$$\varepsilon_{\text{rec}} = \frac{h_{2''} - h_2}{h_4 - h_2} \cong \frac{T_{2''} - T_2}{T_4 - T_2}$$

Dans le cas des compression et détente isentropiques, la chaleur fournie par la source chaude devient :

$$q_{\text{s.c.}} = c_p\left(T_3 - T_{2''}\right) = c_P T_1\left[\tau - n - \varepsilon\left(\frac{\tau}{n} - n\right)\right]$$

Le travail étant le même que sans récupérateur, on obtient, pour le rendement :

$$\eta_{\text{rec}} = \frac{(\tau - n)\left(1 - \dfrac{1}{n}\right)}{\tau - n - \varepsilon\left(\dfrac{\tau}{n} - n\right)}$$

Avec un échangeur idéal, $\varepsilon = 1$, on a :

$$\eta_{\text{rec}} = 1 - \frac{n}{\tau} = 1 - \frac{T_2}{T_3}$$

Application numérique

Dans l'application numérique étudiée plus haut, cela donne :

$$\eta_{\text{rec}} = 1 - \frac{522}{1\,173} = 0{,}55$$

Le gain est conséquent puisque l'on passe de 0,425 sans récupérateur à 0,55 avec récupérateur pour les cycles idéaux. On observe que, contrairement au cycle de Joule de base dont le rendement ne dépend pas de la température de

la source chaude, le rendement du cycle à récupération dépend de la température de la température de la source chaude. En tenant compte des rendements isentropiques de compression et de détente, les cycles réels des turbines à gaz à récupération conduisent à des rendements de l'ordre de 40 %.

☐ Cycle à compressions et détentes fractionnées

Il a été vu que le rendement d'un cycle réel dépend fortement non seulement du rendement de la turbine de détente mais également du rendement du compresseur. Or le rendement d'un compresseur se détériore rapidement lorsque le taux de compression augmente ; de plus, la température de refoulement augmente avec le taux de compression (et ce d'autant plus que le rendement de compression décroît). Dans ces conditions, pour des raisons technologiques, la compression est très couramment fractionnée avec refroidissement intermédiaire de l'air entre deux compresseurs. Par ce moyen, on se rapproche d'une compression isotherme. De même, la détente est couramment fractionnée avec réchauffage de l'air (45 par exemple) entre deux détendeurs (Figure 5.24). De tels cycles présentent un intérêt technique ainsi qu'un rendement amélioré.

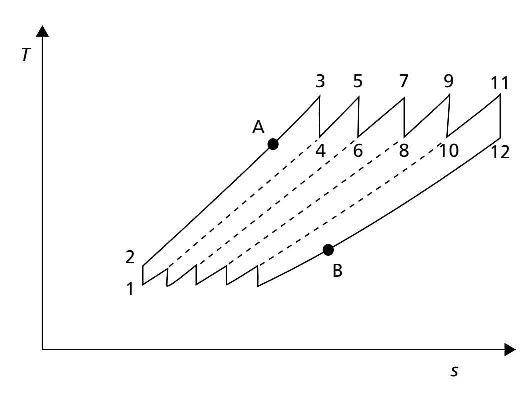


Figure 5.24 – Cycle moteur à gaz à 5 compressions et 5 détentes fractionnées.

☐ Cycle à récupérateur et compressions et détentes fractionnées

En combinant un récupérateur de chaleur et des compressions et détentes fractionnées, il est possible d'obtenir des échanges de chaleur avec les sources chaudes et froides qui se rapprochent d'échanges à températures constantes. On se rapproche donc d'un cycle de Carnot et le rendement augmente. Nombre de machines motrices fonctionnent avec de tels cycles qui permettent d'obtenir des rendements élevés.

De cette façon, il est possible de se rapprocher d'un prélèvement de chaleur isotherme à la source chaude ainsi que d'un rejet de chaleur isotherme (Figure 5.24 : préchauffage 2A obtenu grâce au prérefroidissement 12B).

■ Circuit ouvert statique

Le cycle de Joule peut également être réalisé à l'aide d'un circuit ouvert. Dans le cas du cycle ouvert, l'échangeur de chaleur basse température est supprimé et c'est l'atmosphère qui joue ce rôle (Figure 5.25).

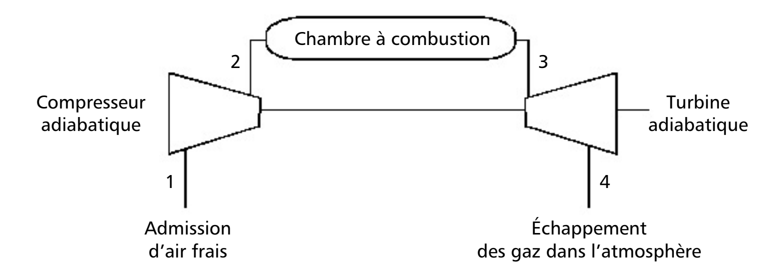


Figure 5.25 – Schéma de principe des composants pour un cycle de Joule fonctionnant en circuit ouvert.

De plus, l'échangeur de chaleur haute température est simplifié car l'apport de chaleur est généralement produit par une combustion interne. On a un cycle ouvert avec aspiration d'air neuf en 1 suivie d'une compression adiabatique 1-2, d'un apport de chaleur isobare résultant de la combustion du combustible, généralement liquide, puis d'une détente adiabatique 3-4 dans la turbine (qui peut être remplacée éventuellement

par une tuyère) qui produit le travail moteur dans le cas de la turbine (ou qui produit la propulsion dans le cas de la tuyère) et enfin d'un refoulement de l'air. Dans ce chapitre, la combustion n'est pas abordée, une analyse incluant la combustion sera présentée au chapitre 6. Le premier principe, en régime permanent, pour le système ouvert entre les points 1 et 4 pour les trois composants présentés sur la figure 5.24 donne :

$$\dot{Q}_{\text{s.c.}} + \dot{W} + \dot{m}(h_1 - h_4) = 0 \qquad [5.26]$$

où $\dot{W}$ représente la totalité de la puissance mécanique échangée par le système ouvert avec l'extérieur, soit : $\dot{W} = \dot{W}_t + \dot{W}_{\text{comp}}$. Pour 1 kg de fluide, on obtient :

$$q_{\text{s.c.}} + w + (h_1 - h_4) = 0 \qquad [5.27]$$

Comme pour le circuit ouvert, l'échange de chaleur avec la source chaude s'effectue à pression constante si bien que :

$$q_{\text{s.c.}} = (h_3 - h_2) = c_P(T_3 - T_2)$$

Les états 1 et 4 étant également à la même pression, on en déduit :

$$h_4 - h_1 = c_P(T_4 - T_1)$$

d'où l'on tire :

$$w = c_P[(T_4 - T_1) + (T_2 - T_3)] \qquad [5.28]$$

La suite des calculs est identique à ce qui a été effectué pour le cycle fermé.
Ces cycles de Joule (ouverts ou fermés) sont très largement utilisés, dans des turbines à gaz (TAG) ou dans des turbines à combustion (TAC), pour la production d'énergie motrice afin d'entraîner un alternateur de production d'électricité.

■ Circuit ouvert à réaction

Parmi les applications du cycle de Joule, il faut citer les moteurs à réaction pour la propulsion, pour lesquels le cycle est identique à celui décrit

plus haut mais où les bilans énergétiques diffèrent. Dans un cycle à réaction, la conversion n'est pas une conversion de chaleur en travail mécanique mais c'est une conversion de chaleur en énergie cinétique utilisée pour la propulsion. C'est le cas pour les avions, les fusées et les turbotrains. C'est ainsi que :

– les turbines à gaz peuvent servir à la propulsion de turbotrains ;
– pour les turbopropulseurs, la puissance utile sert à entraîner une hélice ;
– dans les turboréacteurs, la détente adiabatique s'effectue en deux temps : d'abord dans une turbine adiabatique pour fournir l'énergie mécanique nécessaire pour alimenter le compresseur et ensuite dans une tuyère, ce qui permet d'obtenir en sortie de la tuyère une énergie cinétique importante pour la propulsion par réaction ;
– dans les statoréacteurs, il n'y a aucune pièce tournante ni mobile : le compresseur et la turbine sont remplacés par des tuyères.

Un turboréacteur comprend (Figure 5.26) un convergent, un compresseur, une chambre à combustion, une turbine de détente et un diffuseur (ou tuyère). Le convergent sert à orienter l'air vers le compresseur. En sortie de compresseur, l'air HP est chauffé à pression constante dans la chambre de combustion. En sortie de la chambre de combustion, l'air à HP et haute température est détendu dans une turbine adiabatique. Le travail produit par cette détente est utilisé pour actionner le compresseur. En sortie de la turbine, le gaz à pression intermédiaire poursuit sa détente adiabatique au travers de la tuyère où il acquiert une grande vitesse qui va servir à propulser l'engin.

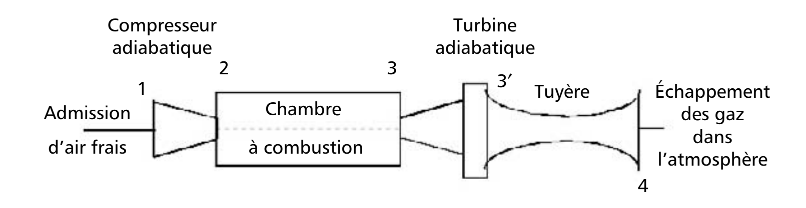


Figure 5.26 – Schéma de principe des composants pour un cycle de Joule fonctionnant en circuit ouvert dans le cas d'un turboréacteur.

Le cycle décrit est le même que celui décrit précédemment (voir Figure 5.22) mais, en supposant que l'énergie mécanique de détente correspond exactement à celle nécessaire pour le compresseur et de plus, en considérant que les deux diffuseurs sont adiabatiques, le premier principe, en régime permanent, du système thermodynamique ouvert total s'écrit maintenant :

$$0 = \dot{Q}_{\text{s.c.}} + \dot{m}\left(h_1 + \frac{1}{2}\hat{V}_1^2 - h_4 - \frac{1}{2}\hat{V}_4^2\right) \qquad [5.29]$$

où $\dot{Q}_{\text{s.c.}} > 0$ est la puissance correspondant à l'apport de chaleur dans la chambre de combustion et les indices 1 et 4 renvoient aux conditions d'entrée et de sortie de l'air dans le cycle représenté sur la figure 5.22. Dans l'équation [5.29], les débits d'air entrée et sortie sont supposés égaux (la masse de combustible n'est pas prise en compte; le combustible sera pris en compte plus loin, voir § 6.2.2). On en déduit :

$$\frac{\dot{Q}_{\text{s.c.}}}{\dot{m}} + (h_1 - h_4) = \frac{1}{2}\left(\hat{V}_4^2 - \hat{V}_1^2\right) \qquad [5.30]$$

Cette équation est identique à l'équation [5.26] sauf que maintenant, le terme de variation d'énergie cinétique remplace le terme d'énergie mécanique. Appelant $\hat{V}_r$ la vitesse relative de l'avion et $\dot{W}_c$ la puissance cinétique données par :

$$\hat{V}_r = (\hat{V}_4 - \hat{V}_1) \quad \text{et} \quad -\dot{W}_c = \frac{1}{2}\dot{m}\left(\hat{V}_4^2 - \hat{V}_1^2\right) \qquad [5.31]$$

on définit la poussée P du turboréacteur et la puissance de propulsion $\dot{W}_p$ respectivement par :

$$P = -\dot{m}(\hat{V}_1 - \hat{V}_4) = \dot{m}\hat{V}_r \qquad [5.32]$$

$$-\dot{W}_p = P\hat{V}_1 = -\dot{m}\hat{V}_1\left(\hat{V}_1 - \hat{V}_4\right) \qquad [5.33]$$

Des rendements de propulsion η_p, thermique η_{th} et global η_g sont définis respectivement par :

$$\eta_p = \frac{\dot{W}_p}{\dot{W}_c} = \frac{1}{1+\frac{\hat{V}_r}{2\hat{V}_1}} \quad \eta_{th} = -\frac{\dot{W}_c}{\dot{Q}_{\text{s.c.}}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad \eta_g = -\frac{\dot{W}_p}{\dot{Q}_{\text{s.c.}}} = \eta_p \eta_{th} \quad [5.34]$$

Le rendement de propulsion est d'autant plus grand que la vitesse relative est faible et que la vitesse de l'avion est élevée.

Dans ce cycle, le rôle de la combustion est donc d'échauffer l'air, ensuite, le rôle de la tuyère est de transformer cette énergie en énergie cinétique. La vitesse ainsi acquise par l'air sert alors à transformer l'énergie cinétique en poussée pour la propulsion du turboréacteur et donc de l'avion ou du missile. Notons que la thermodynamique ne peut pas, à elle seule, traiter le problème de la tuyère. En effet, pour concevoir le dessin de la tuyère, il faut avoir recours à la mécanique des fluides (c'est-à-dire étudier les bilans des moments et des forces et pas uniquement les bilans de matière et d'énergie).

5.3.6 Le cycle de Beau de Rochas (ou de Otto)

C'est le cycle idéalisé des moteurs à combustion interne à allumage commandé. Le cycle réel est ouvert et comporte six phases :

– une compression (supposée adiabatique et réversible) d'un mélange d'air et d'essence ;
– une combustion, commandée par l'allumage d'une bougie, quasi instantanée donc supposée isochore ;
– une détente (supposée adiabatique et réversible) des gaz brûlés et de l'air en excès ;
– une détente irréversible, obtenue par ouverture de la soupape d'échappement, vers l'atmosphère ;
– un refoulement isobare ;
– une aspiration d'air frais.

On peut représenter l'ensemble de ces phases par un pseudo-cycle fermé constitué de deux isentropes et deux isochores (Figure 5.27). Les

deux isentropes correspondent à la compression et à la détente adiabatiques et réversibles ; une première isochore correspond à la combustion, la seconde isochore représente l'évacuation de chaleur vers l'atmosphère.

Le rapport volumétrique de compression doit être limité afin d'empêcher l'auto-allumage.

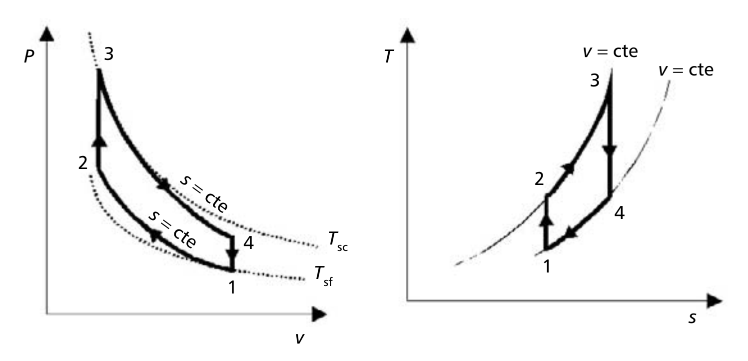


Figure 5.27 – Représentation d'un cycle de Beau de Rochas dans un diagramme (*P*, *v*) et (*T*, *s*).

Effectuant une approche similaire à celle présentée pour le cycle de Joule, on trouve pour le cycle idéalisé, tous calculs effectués :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad [5.35]$$

Le rendement est d'autant plus élevé que la température T_2 est élevée et donc que le taux de compression est élevé.

5.3.7 Le cycle de Diesel

Le cycle de Diesel est un cycle de moteur à combustion interne à auto-allumage. Il diffère du cycle de Beau de Rochas par les phases de compression et de combustion.

Le fluide aspiré en 1 est l'air seul qui est comprimé adiabatiquement jusqu'en 2. Le rapport volumétrique de compression peut être plus élevé que dans le cycle de Beau de Rochas dans la mesure où il n'y a plus risque d'auto-allumage. La température en 2 sera plus élevée que dans le cycle de Beau de Rochas. En 2, le combustible est injecté sous haute pression et le mélange air-combustible s'enflamme spontanément vu la haute température atteinte en 2. Alors que, dans le cycle de Beau de Rochas, la combustion était quasi instantanée, donc pouvait être supposée isochore ; dans le cycle de Diesel, la pulvérisation du combustible, la formation du mélange air-combustible et l'auto-allumage sont des opérations plus lentes si bien que durant la combustion, le piston a le temps de se déplacer et nous supposons que la pression reste constante (Figure 5.28). La fin du cycle est identique à ce qu'elle était pour le cycle de Beau de Rochas :

– une détente (supposée adiabatique et réversible) des gaz brûlés et de l'air en excès ;
– une détente irréversible, obtenue par ouverture de la soupape d'échappement, vers l'atmosphère.

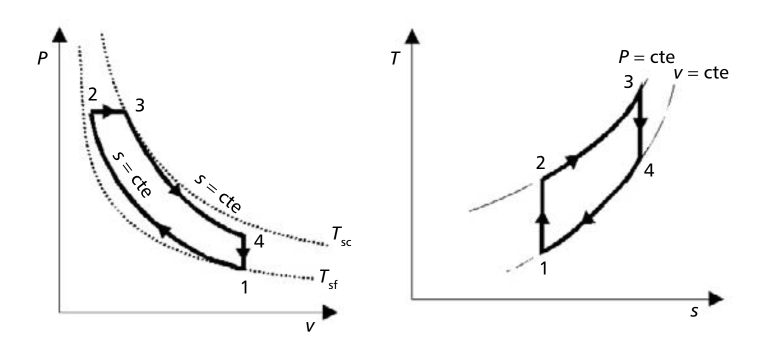


Figure 5.28 – Représentation d'un cycle de Diesel dans un diagramme (P, v) et (T, s).

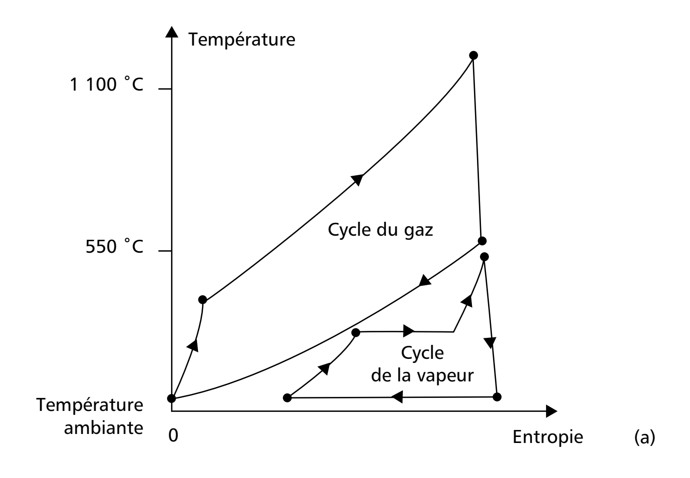
5.3.8 Le moteur à combustion interne suralimenté (moteur turbo)

La suralimentation consiste à alimenter le moteur à combustion interne avec de l'air à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Un compresseur de suralimentation, entraîné par une turbine utilisant les gaz d'échappement du moteur, est utilisé. Le rendement thermique du moteur n'est pas modifié par la suralimentation. Par contre, la puissance volumétrique (rapportée à la cylindrée du moteur) peut être fortement augmentée dans la mesure où la puissance est proportionnelle à la quantité de combustible brûlé, donc proportionnelle à la quantité d'air aspiré qui est proportionnelle à la pression d'aspiration. Le rendement global du moteur est naturellement réduit à cause de la puissance utilisée pour le compresseur.

Le groupe compresseur + turbine de suralimentation est constitué de turbomachines, c'est la raison pour laquelle ces moteurs sont communément appelés *moteurs turbos*.

5.4 Le cycle combiné

Le cycle combiné est un cycle à deux étages dans lequel l'étage haute température comprend un cycle de Joule alimenté avec de la chaleur à haute température et l'étage basse température comprend un cycle à vapeur alimenté avec la chaleur rejetée par le cycle de Joule (Figure 5.29). Un tel cycle combiné est particulièrement adapté aux cycles à combustion car il peut tirer avantage de la température élevée de la combustion et il valorise dans de bonnes conditions la chaleur rejetée par le cycle de Joule. D'un point de vue thermodynamique, le seul élément nouveau du cycle combiné est le couplage, par l'intermédiaire d'un récupérateur, de la source chaude du cycle à vapeur et de la source froide du cycle de Joule. Dans la mesure où ce n'est pas le même fluide thermodynamique qui est utilisé dans les deux cycles, on ne peut pas représenter un cycle combiné dans un diagramme, néanmoins, il est possible de superposer, de façon imagée, les deux cycles.





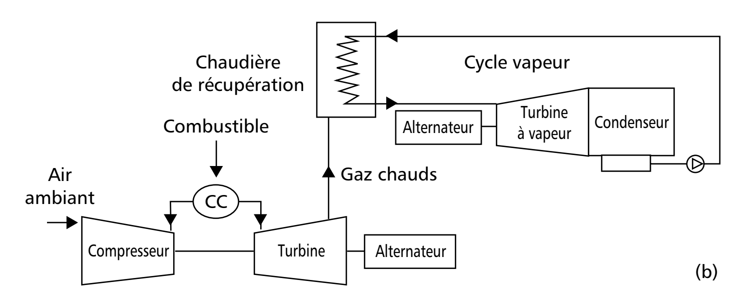


Figure 5.29 – (a) Cycle combiné : cycle à vapeur surchauffée + cycle de Joule-Brayton.
(b) Schéma d'un cycle combiné (cycle à air + turbine à vapeur).

Notant ε l'efficacité du récupérateur de chaleur, tous calculs faits, le rendement du cycle combiné est égal à :

$$\eta = \eta_{tg} + \varepsilon(1 - \eta_{tg})\eta_{tv} \qquad [5.36]$$

où η_{tg} et η_{tv} sont les rendements respectivement de la turbine à gaz et de la turbine à vapeur. Si $\eta_{tg} = 0{,}3$, $\eta_{tv} = 0{,}33$ et $\varepsilon = 0{,}87$, on obtient $\eta = 0{,}50$.

Le cycle combiné est actuellement le cycle qui permet d'obtenir les plus hauts rendements. C'est ainsi que des rendements supérieurs à 0,5 (de l'ordre de 0,52) sont obtenus et que pour les futures générations de cycles combinés les objectifs visent des rendements approchant 0,6.

5.5 Les cycles inverses à compression mécanique de vapeur

5.5.1 Le cycle frigorifique à compression mécanique de vapeur

Comme pour le cycle moteur, un cycle de Carnot de réfrigération ne peut pas être réalisé à partir d'un mélange diphasique car il serait techniquement impossible de réaliser la compression isentropique d'un mélange diphasique. La réfrigération par l'intermédiaire d'un cycle à compression mécanique de vapeur est un cycle qui se rapproche d'un cycle de Carnot.

Un réfrigérateur à compression mécanique de vapeur comporte quatre composants (Figure 5.30) : un évaporateur, où le froid est produit, un compresseur, un condenseur et un détendeur.

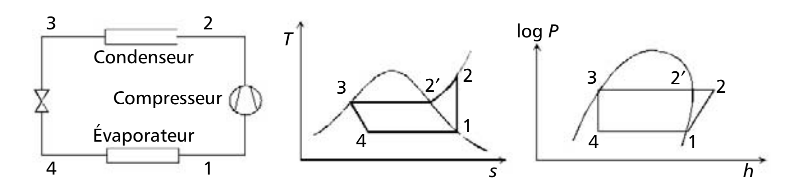


Figure 5.30 – Réfrigérateur à compression mécanique de vapeur.

Le cycle d'une telle machine frigorifique peut être décomposé en cinq étapes illustrées dans un diagramme entropique ou dans un diagramme (h, Log$P$) plus traditionnellement utilisé par les frigoristes (Figure 5.30) :

– 1-2 : compression adiabatique réversible (isentropique);

– 2-2′ : désurchauffe des vapeurs;

– 2′-3 : condensation isotherme;

– 3-4 : détente isenthalpique du liquide frigorigène au travers d'une vanne de laminage;

– 4-1 : évaporation isotherme.

D'un point de vue thermodynamique, ce cycle est proche d'un cycle de Hirn inverse. Néanmoins, une différence importante tient au fait que la pompe (devenue détendeur ici) du cycle de Hirn peut être réversible alors que la détente effectuée dans le détendeur du cycle frigorifique est nécessairement irréversible. Cette détente se traduit par un abaissement de la température du liquide la production de vapeur; en effet, la chute de pression provoque une évaporation de liquide qui, par contrecoup, refroidit le liquide.

Le travail nécessaire à la compression adiabatique et réversible est obtenu à partir du premier principe en utilisant l'équation [1.34] :

$$\dot{W} = \dot{m}\left(h_2 - h_1\right) \qquad [5.37]$$

$\dot{W}$ est positif car reçu par le système. Le froid produit à l'évaporateur est obtenu en appliquant le premier principe à l'évaporateur en utilisant l'équation [1.33] :

$$\dot{Q}_{\text{s.f.}} = \dot{m}\left(h_1 - h_4\right) \qquad [5.38]$$

$\dot{Q}_{\text{s.f.}}$ est positif car c'est de la chaleur fournie à l'évaporateur. Le COP (coefficient de performance) qui caractérise l'efficacité du cycle est égal à :

$$COP = \frac{\text{froid utile}}{\text{énergie à payer}} = \frac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{\dot{W}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \qquad [5.39]$$

En remplaçant la vanne de laminage au niveau du détendeur par une turbine, il est possible d'améliorer le cycle puisque, théoriquement, on peut avoir une détente isentropique qui présente deux avantages :

– on récupère du travail mécanique qui peut être transmis sur l'arbre du compresseur, ce qui a pour effet de réduire d'autant le travail à fournir au compresseur. Cette idée qui était longtemps apparue utopique a été appliquée récemment par un constructeur sur des unités de très forte puissance (de plusieurs MW) ;
– le froid produit par la détente isentropique est supérieur au froid produit par la détente isenthalpique (cette amélioration est d'autant plus importante qu'on est proche du point critique).

Le rendement exergétique du cycle frigorifique à compression de vapeur est le rapport entre l'exergie utile et l'exergie à payer :

$$\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{|\theta_{s.f.} q_{s.f.}|}{w}$$

Attention

$q_{s.f.} > 0$ mais $\theta_{s.f.} < 0$.

5.5.2 Le cycle de pompe à chaleur à compression mécanique de vapeur

Une pompe à chaleur comporte les mêmes composants qu'un groupe de production de froid. La seule différence est la gestion de la chaleur. Dans une pompe à chaleur, c'est la chaleur rejetée au condenseur qui est valorisée et non pas le froid produit à l'évaporateur. Dans ces conditions, le tracé du cycle et les bilans sont identiques à ceux présentés dans le paragraphe précédent. La différence vient de la définition de l'efficacité maintenant appelée *coefficient d'amplification* (COA) :

$$COA = \frac{|\text{chaleur utile}|}{\text{énergie à payer}} = -\frac{\dot{Q}_{s.c.}}{\dot{W}} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \qquad [5.40]$$

Le rendement exergétique du cycle de pompe à chaleur à compression de vapeur s'écrit :

$$\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{|\theta_{s.c.} q_{s.c.}|}{w} \quad [5.41]$$

Maintenant, on a $q_{s.c.} < 0$ et $\theta_{s.c.} > 0$.
Un cas particulièrement intéressant est la pompe à chaleur à énergie totale dans laquelle le froid et la chaleur produits sont valorisés. Dans la pratique, on trouve de nombreux cas dans lesquels existent des besoins simultanés de chaleur et de climatisation. Il est alors judicieux d'utiliser un groupe de climatisation dont la température de condensation est élevée afin de valoriser la chaleur. Dans ce cas et en l'absence de pertes, le rendement global est égal à 1 puisque :

$$\eta_g = \frac{|\text{énergie utile}|}{\text{énergie à payer}} = \frac{\dot{Q}_{s.f.} + |\dot{Q}_{s.c.}|}{\dot{W}} = 1 \quad [5.42]$$

et le rendement exergétique est égal à :

$$\eta_{ex} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{|\theta_{s.f.}\dot{Q}_{s.f.}| + |\theta_{s.c.}\dot{Q}_{s.c.}|}{\dot{W}} = |\theta_{s.f.}|COP + \theta_{s.c.}COA \quad [5.43]$$

Pour le calcul des facteurs de Carnot, la température de référence est la température ambiante.

5.6 Les cycles inverses à compression de gaz

Dans ces cycles, le changement de phase n'est plus utilisé. On se situe généralement à des températures nettement supérieures à la température critique si bien que l'hypothèse des gaz parfaits est généralement satisfaite.

5.6.1 Le cycle de Joule inverse

Le cycle idéal est un cycle ditherme endoréversible (Figure 5.31) qui comprend deux isobares et deux adiabates (donc deux isentropes). Ce

cycle peut être réalisé avec un circuit fermé comprenant quatre composants (Figure 5.32) : un compresseur et une turbine à gaz tous deux adiabatiques et réversibles, et deux échangeurs de chaleur (un échangeur basse température où est produit le froid et un échangeur haute température où a lieu le rejet thermique). Dans ce cycle, le compresseur et la turbine sont réversibles mais le couplage aux sources extérieures de chaleur ne s'effectue pas à température constante : nous sommes en présence d'un cycle endoréversible où des irréversibilités de couplage aux sources extérieures de chaleur existent. Dans le cas du cycle fermé, le fluide frigorigène utilisé est généralement de l'hélium.

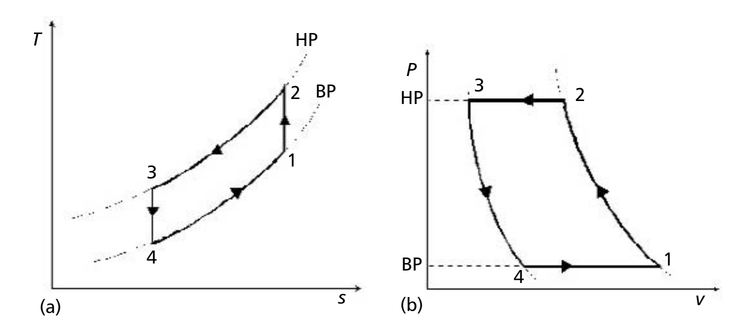


Figure 5.31 – Représentation d'un cycle de Joule inverse (a) dans un diagramme (T, s) et (b) dans un diagramme (P, v).

Le cycle de Joule peut également être réalisé à l'aide d'un circuit ouvert : ce cycle comprend, comme le précédent, un compresseur ainsi qu'une turbine adiabatiques et un échangeur haute température où a lieu le rejet thermique mais il utilise l'air comme fluide frigorigène si bien que l'échangeur de chaleur basse température est supprimé et de l'air frais est soufflé dans le local à climatiser (Figure 5.33). C'est le cycle généralement utilisé pour la climatisation des avions. Dans ce cas, de l'air comprimé est prélevé après un étage moyenne pression en entrée dans le réacteur. Cet air est ensuite traité par un cycle de Joule inverse et l'air frais produit est ultérieurement distribué dans la cabine après brassage avec de l'air extrait.

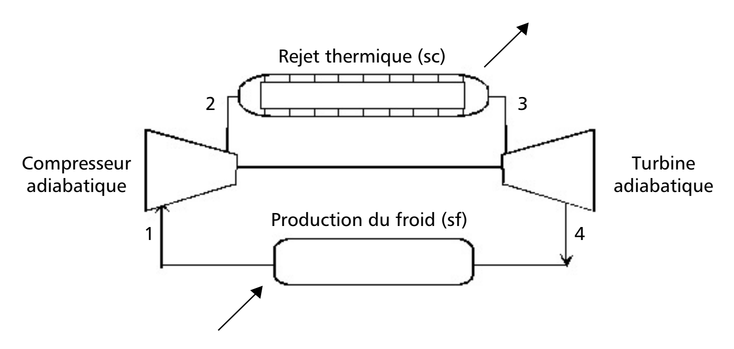


Figure 5.32 – Schéma de principe des composants pour un cycle de Joule inverse fonctionnant en circuit fermé.

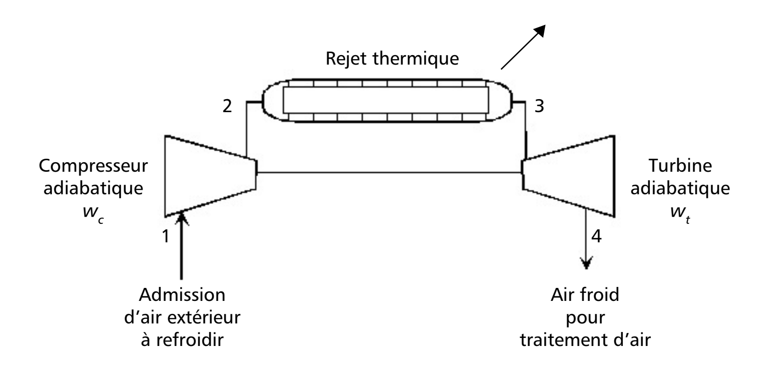


Figure 5.33 – Schéma de principe des composants pour un cycle de Joule inverse fonctionnant en circuit ouvert.

Supposant que le travail sur la turbine est récupéré et développant la même démarche que pour le cycle moteur, on obtient :

$$q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}} + w_t + w_c = 0 \qquad [5.44]$$

$$w_{\text{ut}} = w_t + w_c = -(q_{\text{s.c.}} + q_{\text{s.f.}}) \qquad [5.45]$$

où w_{ut} est le travail utilisé et w_t est le travail négatif délivré par la turbine alors que w_c est le travail positif de compression. La variation d'enthalpie pour les deux transformations isobares avec échange de chaleur donne :

$$q_{s.c.} = q_{2-3} = h_3 - h_2 = c_P\left(T_3 - T_2\right) \quad [5.46]$$

$$q_{s.f.} = q_{4-1} = h_1 - h_4 = c_P\left(T_1 - T_4\right) \quad [5.47]$$

si bien que le travail mécanique utilisé est obtenu simplement :

$$w_{ut} = c_P\left[\left(T_2 - T_3\right) + \left(T_4 - T_1\right)\right] \quad [5.48]$$

Supposer que le gaz est parfait, et tenir compte du fait que les points 2 et 3 d'une part et 1 et 4 d'autre part sont sur des isobares conduit à :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = n \quad [5.49]$$

où n est le rapport thermométrique de compression.

Après calcul, le COP s'écrit :

$$COP = \frac{q_{s.f.}}{w_{ut}} = \frac{1}{n-1} = \frac{T_4}{T_3 - T_4} \quad [5.50]$$

Notons que le COP dépend du fluide par l'intermédiaire de γ et du taux de compression qui interviennent dans le calcul de n.

À titre d'exemple, supposons que le taux de compression soit de 7 et que l'air soit le fluide utilisé ($\gamma = 1{,}4$) ; on trouve $n = 1{,}74$ et COP = 1,35. L'air au refoulement de la compression isentropique sera à 513 K soit 240 °C si l'air aspiré est à 20 °C. Si la température T_3 est de 320 K, la température T_4 de l'air détendu sera de 184 K soit –89 °C. Le cycle de Joule inverse permet d'atteindre une température d'air très basse mais la température entropique du froid produit est plus élevée ; en effet, elle est donnée par :

$$\tilde{T}_{s.f.} = \frac{\int dh}{\int ds} = \frac{\int c_p dT}{\int \frac{c_p dT}{T}} = \frac{T_4 - T_1}{\ln \frac{T_4}{T_1}} \qquad [5.51]$$

Application numérique

Dans l'application numérique traitée ici, on obtient :

$$\tilde{T}_{s.f.} = \frac{293 - 184}{\ln \frac{293}{184}} = 234 \text{ K}$$

La température moyenne à laquelle le froid est produit est donc de –39 °C et non de – 89 °C.

De même que pour le cycle moteur, il est possible de fractionner la compression, avec refroidissement intermédiaire, et la détente, avec réchauffement intermédiaire. Un tel cycle idéal, avec fractionnements, se rapproche d'un cycle de Carnot ditherme et aura une meilleure efficacité thermodynamique. Par ailleurs, pour le fonctionnement réel des composants, la compression fractionnée permet d'utiliser des compresseurs à plus faible taux de compression et meilleur rendement alors que la détente fractionnée, de son côté, permet de fournir de l'air à température plus uniforme et mieux adaptée pour la climatisation. Les cycles de réfrigération à air sont largement utilisés pour la climatisation des avions. Récemment, avec l'apparition des problèmes d'environnement liés aux fluides frigorigènes, le cycle à air est testé, en Allemagne, pour la climatisation ferroviaire sur plusieurs rames de train à grande vitesse. Un des avantages du cycle à air est de ne pas être sensible aux changements d'inclinaison car il ne comporte pas de liquide alors qu'un cycle à compression de vapeur peut être sensible aux forts changements d'inclinaison liés aux transports ferroviaires ou aériens.

5.6.2 Le cycle de Stirling inverse

Le cycle comporte deux isothermes et deux isochores (Figure 5.34). Pour réaliser ce cycle, l'arrangement le plus couramment utilisé com-

prend : un cylindre avec un piston à déplacement alternatif plus un régénérateur (milieu poreux à capacité thermique élevée) annulaire et un déplaceur. Le rôle du piston est de permettre la compression ou la détente du gaz pendant les phases de variation de volume, respectivement 1-2 et 3-4 alors que le rôle du déplaceur est de permettre le déplacement du gaz pendant les phases isochores (à volume constant), respectivement 2-3 et 4-1. C'est au cours du déplacement que le phénomène de régénération a lieu : le gaz échange, avec le régénérateur, la chaleur qui avait été stockée par ce même gaz dans la phase isochore précédente (les courbes 4-1 et 2-3 sont parallèles dans le diagramme (T, s), ce qui signifie que les chaleurs mises en jeu sont égales). Dans la mesure où la chaleur échangée, à température variable, dans les deux phases isochores l'est au sein du cycle via le régénérateur, le résultat est que la chaleur échangée avec les sources extérieures de chaleur l'est à deux températures constantes. Nous sommes donc en présence d'un véritable cycle ditherme, de plus réversible. Son efficacité est donc nécessairement égale à celle du cycle de Carnot correspondant à ces deux niveaux de température. La difficulté à réaliser ce cycle réside dans la difficulté à concevoir un régénérateur performant. Dans la pratique, le régénérateur n'est jamais parfait si bien que le COP réel est toujours inférieur au COP de Carnot.

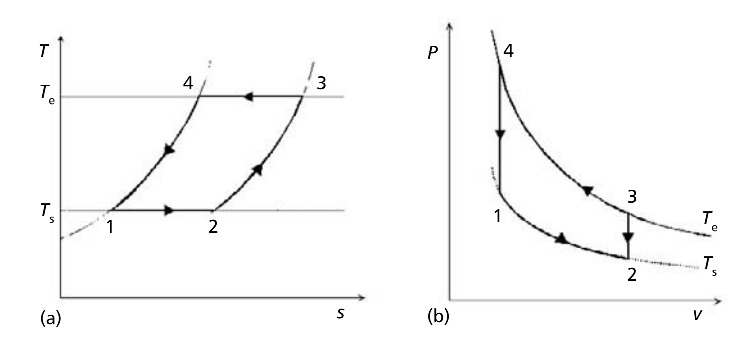


Figure 5.34 – Représentation d'un cycle de Stirling inverse (a) dans un diagramme (T, s) et (b) dans un diagramme (P, v).

Un cycle de Stirling inverse permet d'atteindre la température de liquéfaction de l'air (78,65 K soit près de –200 °C) en un seul étage. C'est la raison pour laquelle ce système a été développé et commercialisé pour la liquéfaction de l'air (Figure 5.35). Ce cycle est encore largement utilisé dans les niches que sont les microcryoréfrigérateurs mais il est concurrencé par les cycles à tube pulsé.

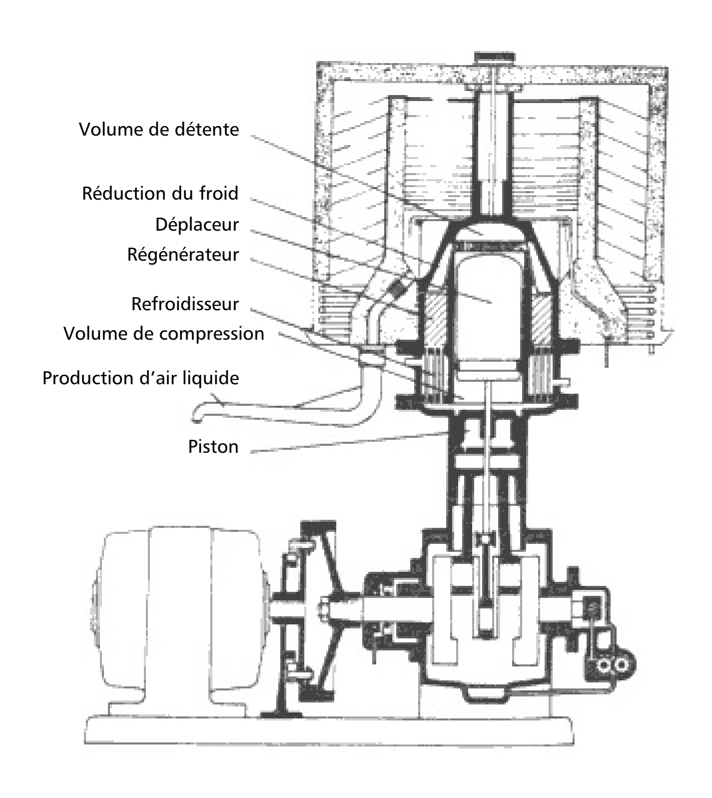


Figure 5.35 – Moteur de Stirling pour la production d'air liquide.

5.6.3 Le cycle à tube pulsé

La notion de *tube pulsé* est une version dérivée du cycle inverse de Stirling dans laquelle le piston et le régénérateur sont conservés mais le déplaceur est supprimé. Le schéma de principe est présenté sur la figure 5.36 où l'on a un tube pulsé muni d'un échangeur à chacune de ses extrémités. Ce tube est fermé à une de ses extrémités et de l'autre côté, il est relié à un piston via un régénérateur. La pulsation du gaz (généralement de l'hélium) est générée par le piston. Au cours de la compression, le gaz est déplacé vers l'extrémité fermée du tube alors que sa température s'élève à cause de la compression. La chaleur de la compression est évacuée par l'échangeur haute température. En revanche, au cours de la détente, le gaz est déplacé vers l'extrémité ouverte du tube alors que sa température s'abaisse suite à la détente. La production du froid a lieu au niveau de l'échangeur situé à l'extrémité ouverte du tube. Comme dans le cas du cycle de Stirling, le régénérateur placé entre le piston et le tube permet l'échange de chaleur pour le gaz déplacé au cours des deux phases de compression et de détente. C'est notamment grâce au régénérateur que l'échauffement du point froid lors de la compression est limité. Un avantage déterminant du tube pulsé est que toutes les pièces en mouvement sont à température ambiante, ce qui augmente fortement la fiabilité par rapport au cycle de Stirling. Néanmoins, contrairement au cycle de Stirling, ce cycle n'est plus un cycle ditherme réversible et son COP est inférieur au COP de Carnot.

En fait, on peut montrer que, pour fonctionner, le tube doit être ouvert. Le COP d'un tel tube (version dite « tube pulsé à orifice ») est égal à :

$$COP = \frac{T_0}{T_{\text{s.c.}}} \qquad [5.52]$$

où T_0 est la température de production du froid et $T_{\text{s.c.}}$ est la température du rejet thermique. Lorsqu'on compare ce COP au COP de Carnot, on en déduit que le tube à gaz pulsé ne présente un intérêt pour la production du froid qu'aux très basses températures quand $\frac{T_0}{T_c} \approx \frac{T_0}{T_c - T_0}$.

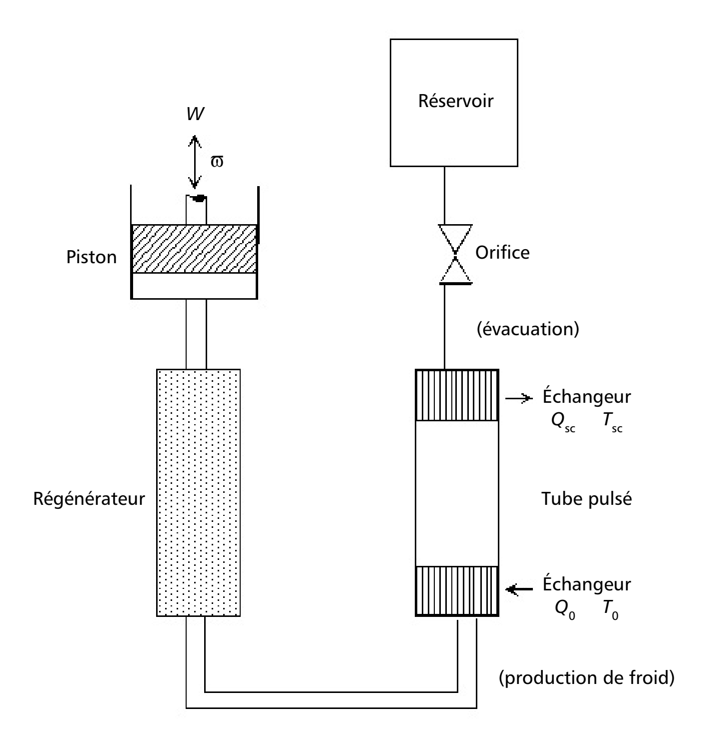


Figure 5.36 – Tube à gaz pulsé.

Une version améliorée du tube pulsé consiste à relier l'extrémité fermée du tube à un réservoir via une vanne pointeau. Cette procédure permet d'améliorer de façon appréciable la performance du cycle.

5.7 Les cycles à détente

On appelle *cycles à détente*, les cycles dans lesquels on utilise la détente Joule-Thomson pour la liquéfaction. L'expression cycles à *détente libre* est réservée aux cycles pour lesquels aucune turbine de détente n'est utilisée.

D'un côté, les cycles frigorifiques à compression mécanique des vapeurs sont utilisés dans une gamme de température inférieure à la température critique des fluides utilisés, d'un autre côté, les cycles frigorifiques à compression mécanique de gaz sont utilisés dans une gamme de température supérieure à la température critique des fluides utilisés. Les cycles à détente, qui vont être considérés maintenant, sont utilisés dans une gamme de température qui encadre la température critique des fluides utilisés. De fait, les cycles à détente sont utilisés pour la liquéfaction des gaz dont la température critique est inférieure à la température ambiante (liquéfaction de l'azote et de l'hélium par exemple). La première caractéristique de ces cycles est d'utiliser la détente Joule-Thomson qui permet de produire du liquide à partir d'une détente au travers d'une simple vanne de laminage à condition d'une part d'être en dessous de la température d'inversion et d'autre part que la détente soit suffisante. Un point essentiel à mentionner est que l'effet produit par cette détente Joule-Thomson est nul pour un gaz parfait. Pour de tels cycles, au voisinage de cette détente, l'hypothèse des gaz parfaits ne s'applique donc pas. La seconde caractéristique de ces cycles est de devoir opérer avec des taux de compression très élevés (50 voire plus). Dans ces conditions les températures de refoulement pour une compression isentropique seraient trop élevées si bien que l'on utilise des compresseurs fortement refroidis. La compression, pour le cycle idéal, est alors assimilée à une compression isotherme.

5.7.1 Le cycle de liquéfaction à détente libre (cycle de Linde)

Le cycle idéal de Linde (Figure 5.37) comprend :

– une compression isotherme du gaz 1-2 ;
– un refroidissement 2-3 du gaz obtenu par l'échauffement (au travers d'un échangeur contre-courant) 5-1 du gaz non liquéfié ;
– une détente au travers d'une vanne de laminage 3-4 (détente isenthalpique).

Après cette détente, on obtient une fraction y de liquide et une fraction $(1 - y)$ de gaz. Ce gaz froid est envoyé dans un échangeur contre-courant et sert à refroidir le gaz comprimé à température ambiante.

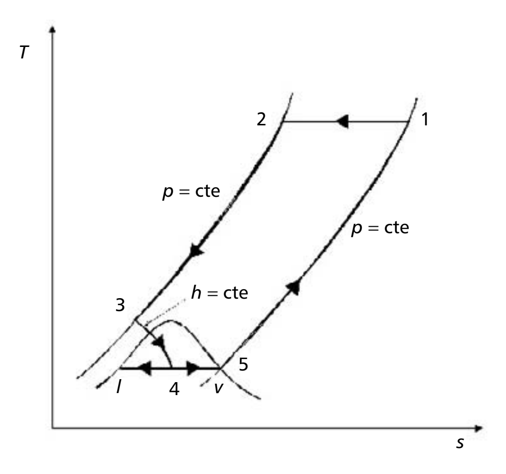


Figure 5.37 – Représentation du cycle de Linde dans un diagramme (*T*, *s*).

Les composants utilisés pour ce cycle sont représentés sur la figure 5.38.

Pour l'écriture du premier principe, on choisit le système ouvert limité par les pointillés (Figure 5.38). Ce système n'échange ni chaleur ni travail mécanique avec l'extérieur dans la mesure où le compresseur n'est pas dans le système et où le détendeur est une simple vanne de laminage (détente libre) qui n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur. Ce système échange uniquement de la matière avec l'extérieur : un débit de gaz entre au point 2, un débit de liquide (*L*) sort en dessous du réservoir de liquide et un débit de gaz non liquéfié sort dans l'état thermodynamique du point 1. La conservation de la masse en régime stationnaire nous dit que le débit gazeux entrant dans le système est égal à la somme des débits sortants (gaz non liquéfié plus liquide). En régime permanent, le premier principe s'écrit :

$$\dot{m}h_2 - \dot{m}_L h_L - (\dot{m} - \dot{m}_L)h_1 = 0 \qquad [5.53]$$

– le gaz comprimé rentre avec le débit $\dot{m}$ et l'enthalpie h_2 dans le système;

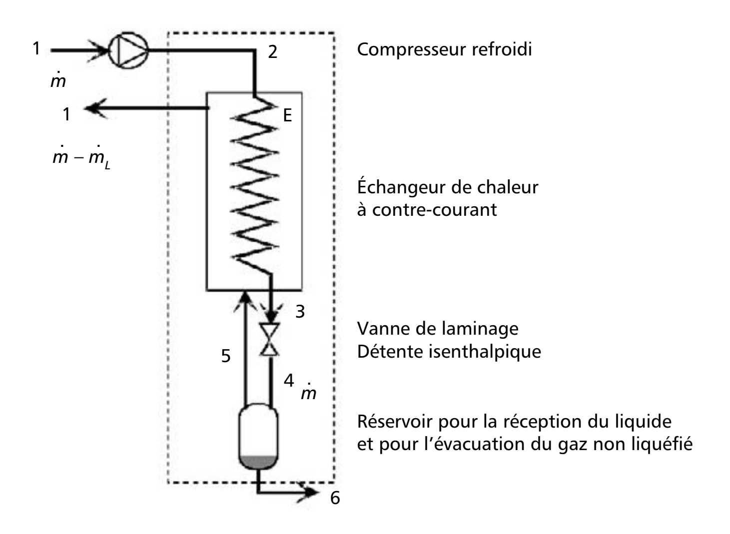


Figure 5.38 – Unité de liquéfaction pour cycle de Linde idéal. Le trait en pointillés représente le système thermodynamique utilisé pour appliquer le premier principe.

– le liquide sort du système avec le débit $\dot{m}_L > 0$ et l'enthalpie h_L;
– le gaz non liquéfié sort avec le débit $(\dot{m} - \dot{m}_L) > 0$;
– nous supposons que l'échangeur est idéal du point de vue thermique et sans perte de charge et donc que le gaz sort à la pression atmosphérique et à la température ambiante avec l'enthalpie h_1.

L'équation [5.53] conduit à :

$$\gamma = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_L} \qquad [5.54]$$

où γ est le taux de liquéfaction.

Notons que, pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température, donc $h_2 = h_1$ et donc $\gamma = 0$; le cycle de Linde ne peut pas conduire

à une liquéfaction pour un gaz parfait. De plus, pour qu'une liquéfaction ait lieu, il faut que $\gamma > 0$ soit $h_1 - h_2 > 0$. La condition est que le coefficient de Joule-Thomson soit positif à la température de la compression (généralement la température ambiante). Ce cycle ne peut donc s'appliquer avec succès qu'aux *fluides dont la température d'inversion est supérieure à la température de compression* (voir chapitre 3).

Ce critère élimine trois fluides cryogéniques pour lesquels le cycle de Linde ne conduit pas à la liquéfaction à partir d'une compression à température ambiante : le néon, l'hydrogène et l'hélium.

En revanche pour des gaz comme l'azote ou l'oxygène, la liquéfaction est possible depuis une simple compression isotherme à température ambiante.

Pour calculer l'énergie mécanique nécessaire pour la compression, on utilise le résultat pour la compression isotherme réversible :

$$w_c = (h_2 - T_a s_2) - (h_1 - T_a s_1) = ex_2 - ex_1 \qquad [5.55]$$

w_c est l'énergie de compression isotherme, à la température T_a, pour une masse unitaire de gaz et ex_2 et ex_1 sont les exergies du fluide. L'énergie massique de liquéfaction est égale à :

$$\frac{w_c}{\gamma} = (h_1 - h_L)\left[\frac{T(s_1 - s_2)}{h_1 - h_2} - 1\right] \qquad [5.56]$$

Si l'on augmente le taux de compression, on augmente le taux de liquéfaction. On aura donc intérêt à opérer avec un taux de compression aussi élevé que le permet la technologie.

Des améliorations, visant à augmenter le taux de liquéfaction, peuvent être apportées au cycle de Linde : prérefroidissement (ou cycle à cascade), cycle à deux pressions par exemple.

5.7.2 Le cycle de liquéfaction à détente avec travail extérieur

Dans les cycles à détente avec travail extérieur, on utilise toujours la détente de Joule-Thomson pour la liquéfaction mais maintenant, une autre turbine de détente est utilisée.

Dans le cycle de Linde, la détente au travers d'une vanne de laminage est un processus irréversible. Si l'on veut se rapprocher d'un cycle idéal, on a tout intérêt à remplacer ce processus irréversible par un processus réversible. C'est ce qui se produirait si l'on introduisait une turbine, idéalement réversible à la place de la vanne de laminage. Néanmoins, si ceci est possible d'un point de vue thermodynamique, ceci n'est pas possible d'un point de vue technologique car cela reviendrait à introduire une détente humide, de plus à basse température. La technologie des turbines n'accepte pas de telles détentes humides. C'est pourquoi, on n'utilise pas la turbine exactement en lieu et place de la vanne de laminage mais on l'utilise à une pression nettement plus élevée afin d'être sûr d'obtenir une détente sèche. Le cycle de Claude (Figure 5.39) est donc nécessairement plus complexe qu'un cycle de Linde. En effet, la totalité du fluide ne décrit pas le même cycle. Une partie du fluide subit une détente au travers d'une turbine (cette partie du fluide ne se liquéfie pas). En revanche, de son côté, la partie du fluide qui se liquéfie passe

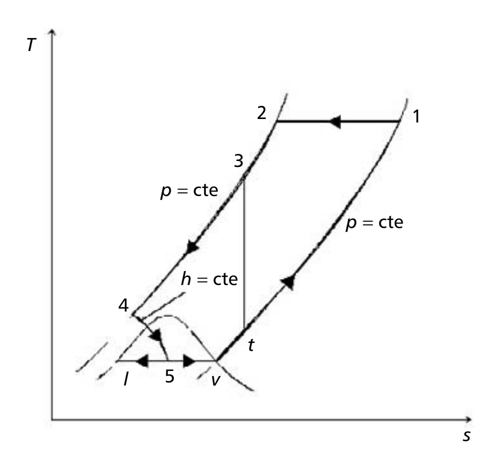


Figure 5.39 – Cycle de Claude dans un diagramme (*T*, *s*).

encore au travers d'une vanne de laminage. L'objectif de la turbine est double :

– refroidir violemment le gaz (refroidissement beaucoup plus efficace qu'au travers d'une vanne de laminage) ;
– produire du travail mécanique. Lorsqu'il est récupéré, ce travail mécanique permet de diminuer d'autant le travail mécanique à prélever sur l'extérieur pour la compression initiale du gaz. Néanmoins, ce travail mécanique n'est pas toujours récupéré et il est parfois dissipé dans un frein. L'utilisation ou non de l'énergie mécanique produite n'affecte pas, comme nous allons le voir plus loin, le taux de liquéfaction mais affecte le rendement énergétique.

L'obtention de travail mécanique n'est pas l'objectif majeur de la détente au travers de la turbine qui est de refroidir efficacement le gaz. En effet, après cette détente au travers de la turbine, le gaz refroidi et à basse pression est mélangé avec le gaz basse pression non liquéfié qui est passé au travers de la vanne de laminage. La totalité de ce gaz basse pression sert à refroidir, au travers de l'échangeur contre-courant, le gaz haute pression que l'on veut liquéfier. L'intérêt de la détente au travers de la turbine tient au fait que cette fraction x de gaz détendu n'a pas besoin d'être refroidie par les vapeurs froides. En conséquence, la fraction $(1 - x)$ du gaz qui est refroidie est beaucoup mieux refroidie que dans le cas d'un cycle de Linde et, comme nous allons le voir, le bilan pour la liquéfaction est positif. L'échangeur contre-courant comprend un côté HP, qui va depuis le compresseur vers la vanne de laminage (2-3-4 sur la figure 5.40), et un côté BP, qui va depuis la sortie du liquéfacteur vers l'atmosphère (v-t-6 sur la figure 5.40). Cet échangeur est maintenant composé de trois sections : la totalité du gaz HP circule dans une première section mais seulement une fraction x de ce gaz est envoyée dans la turbine. L'autre fraction $(1 - x)$ du gaz HP est envoyée au travers de la seconde section de l'échangeur. Le second sectionnement de l'échangeur correspond au retour du gaz en sortie de turbine qui est envoyé dans le circuit BP. Ce gaz se mélange au gaz qui vient du liquéfacteur. Une troisième section d'échangeur sert éventuellement à renforcer le refroidissement du gaz HP à l'aide du gaz très froid provenant du liquéfacteur.

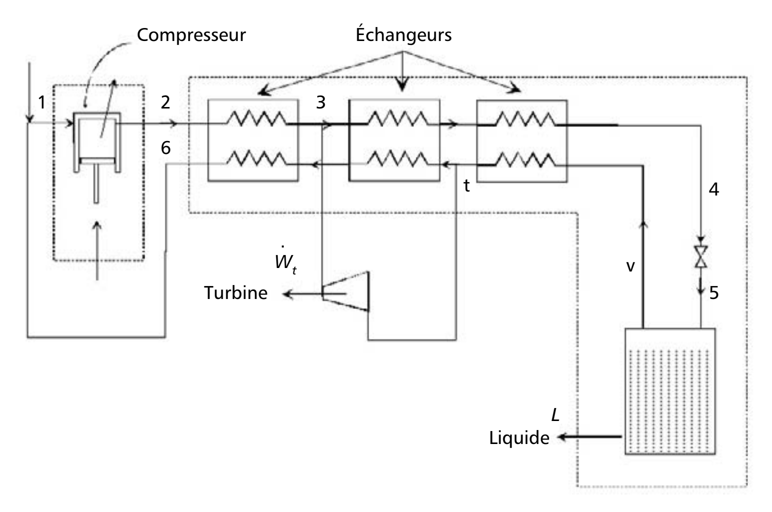


Figure 5.40 – Cycle de Claude.

Les bilans conduisent au taux de liquéfaction y, qui est maintenant égal à :

$$y = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_L} + x\frac{h_3 - h_t}{h_1 - h_L} \qquad [5.57]$$

Le premier terme de l'équation [5.57] représente le rendement de liquéfaction du cycle de Linde et le second terme représente l'amélioration apportée par la détente au travers de la turbine. De l'équation [5.57], on peut tirer l'impression que le taux de liquéfaction est d'autant plus élevé que la fraction de fluide qui est détendue dans la turbine est élevée. Mais, c'est inexact car h_3 et h_t dépendent de x.

Dans le cas où la température d'inversion est inférieure à la température de compression, bien que $h_1 - h_2$ soit négatif, ce qui interdit la liquéfaction par le cycle de Linde, la liquéfaction par le cycle de Claude est néanmoins possible à condition que :

$$x\left(h_3 - h_t\right) > h_2 - h_1$$

Travail de liquéfaction. Le cycle comporte donc une compression isotherme et une détente adiabatique. Tout le débit gazeux passe au travers du compresseur alors que seulement une partie x de ce débit passe au travers du détendeur. Le travail de compression isotherme réversible est à nouveau donné par :

$$w_c = (h_2 - Ts_2) - (h_1 - Ts_1)$$

Le travail récupéré sur la turbine adiabatique réversible et le travail net de compression par unité de masse de gaz comprimé sont alors respectivement égaux à :

$$w_t = x(h_\mathrm{t} - h_3) \qquad [5.58]$$

$$w_\mathrm{net} = T_1(s_1 - s_2) - y(h_1 - h_\mathrm{L}) \qquad [5.59]$$

et le travail net de compression par unité de fluide liquéfié s'obtient :

$$\frac{w_\mathrm{net}}{y} = \frac{T_1(s_1 - s_2)}{y} - (h_1 - h_L) \qquad [5.60]$$

Le travail net de compression est inférieur à celui du cycle de Linde si l'énergie de détente de la turbine est récupérée.

Le cycle de Claude, dans des versions plus sophistiquées que celle présentée ici, est très largement utilisé dans des unités de liquéfaction des gaz de l'air ainsi que pour la liquéfaction de l'hélium dans une version à deux turbines.

5.8 Le cycle frigorifique à compression thermique de vapeur

Comme le cycle frigorifique à compression mécanique de vapeur, ce cycle comprend deux isobares (l'une à haute pression HP et l'autre à basse pression BP) avec changement de phase liquide/vapeur. Le passage de liquide de la HP à la BP s'effectue, comme dans le cas de la compression mécanique de vapeur, au travers d'un organe de détente (capillaire ou vanne de laminage). Mais la compression des vapeurs entre la BP et la HP s'effectue en utilisant le phénomène physique de la sorption. Le

fluide frigorigène est absorbé (s'il s'agit d'un cycle à absorption liquide) ou adsorbé (s'il s'agit d'un cycle à sorption solide). Le sorbant (liquide ou solide) est alors mis en contact thermique avec une source chaude et une source froide ce qui permet au fluide frigorigène de décrire un cycle comprenant deux isoconcentrations (cas de l'absorption liquide) ou deux isostères (cas de l'adsorption) et deux isobares. Ce cycle fonctionne avec trois sources de chaleur : la source froide où le froid est produit (correspondant à la température de l'évaporateur), la source chaude d'où vient l'énergie thermique utile pour la régénération du sorbant et enfin la température intermédiaire de rejet thermique pour le condenseur mais également pour le refroidissement du sorbant. Il faut noter que les échanges de chaleur du sorbant avec les sources extérieures de chaleur s'effectuent à température variable. Les composants utilisés pour un cycle à absorption sont présentés sur la figure 5.41 avec un cycle à compression mécanique de vapeur (Figure 5.30). On note que la différence provient du remplacement du compresseur mécanique par le compres-

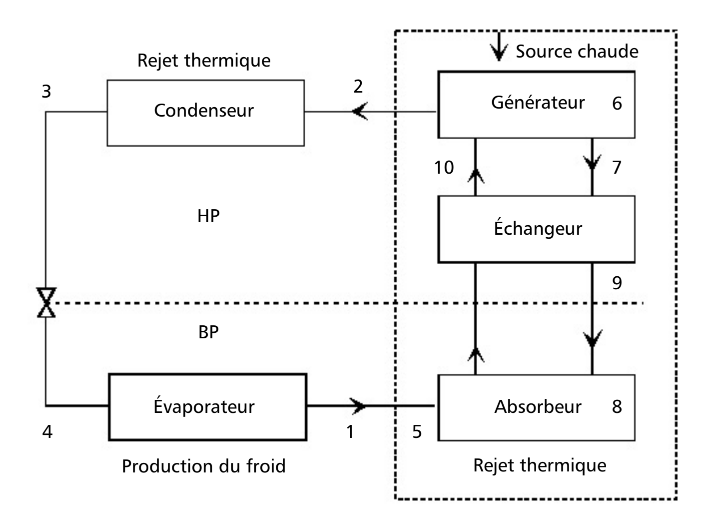


Figure 5.41 – Cycle à sorption.

seur thermique. Dans un diagramme (h, Log$P$) du fluide frigorigène utilisé, le cycle pour les deux systèmes est identique (Figure 5.30) mais la différence provient de la nature de la compression 1-2 qui diffère dans les deux systèmes. Pour un cycle à absorption à simple effet utilisant le couple eau-NH_3, le cycle est représenté dans un diagramme $P(T, x)$ où les lignes d'isoconcentration donnent la concentration massique en ammoniac (Figure 5.42).

Négligeant l'énergie de la pompe de circulation utilisée pour faire passer la solution liquide du circuit BP au circuit HP, le bilan énergétique du cycle s'écrit :

$$\underbrace{q_{\text{s.c.}}}_{+} + \underbrace{q_{\text{int}}}_{-} + \underbrace{q_{\text{s.f.}}}_{+} = 0 \qquad [5.61]$$

qui traduit le fait que le système reçoit de la chaleur à haute température (source chaude « payante ») et à basse température (froid produit utile) et rejette de la chaleur à température intermédiaire. On définit le COP d'un cycle à absorption par :

$$COP = \frac{q_{\text{s.f.}}}{q_{\text{s.c.}}} \qquad [5.62]$$

Typiquement, le COP d'une unité à absorption liquide LiBr-eau à simple effet est de 0,7 et celui d'un cycle à double effet est de 1,2. Pour une unité à absorption eau-NH_3, le COP d'un cycle à simple effet est de l'ordre de 0,4.

Le COP du cycle de Carnot fonctionnant entre les trois températures correspondantes est égal à :

$$COP_C = \frac{1 - \dfrac{T_{\text{int}}}{T_{\text{s.c.}}}}{\dfrac{T_{\text{int}}}{T_{\text{s.f.}}} - 1} \qquad [5.63]$$

Le COP de Carnot d'un cycle fonctionnant à des températures internes : $T_{\text{s.c.}} = 100$ °C, $T_{\text{s.f.}} = 2$ °C et $T_{\text{int}} = 30$ °C est égal à 1,84 alors que le COP d'une unité LiBr-eau à simple effet est de 0,7.

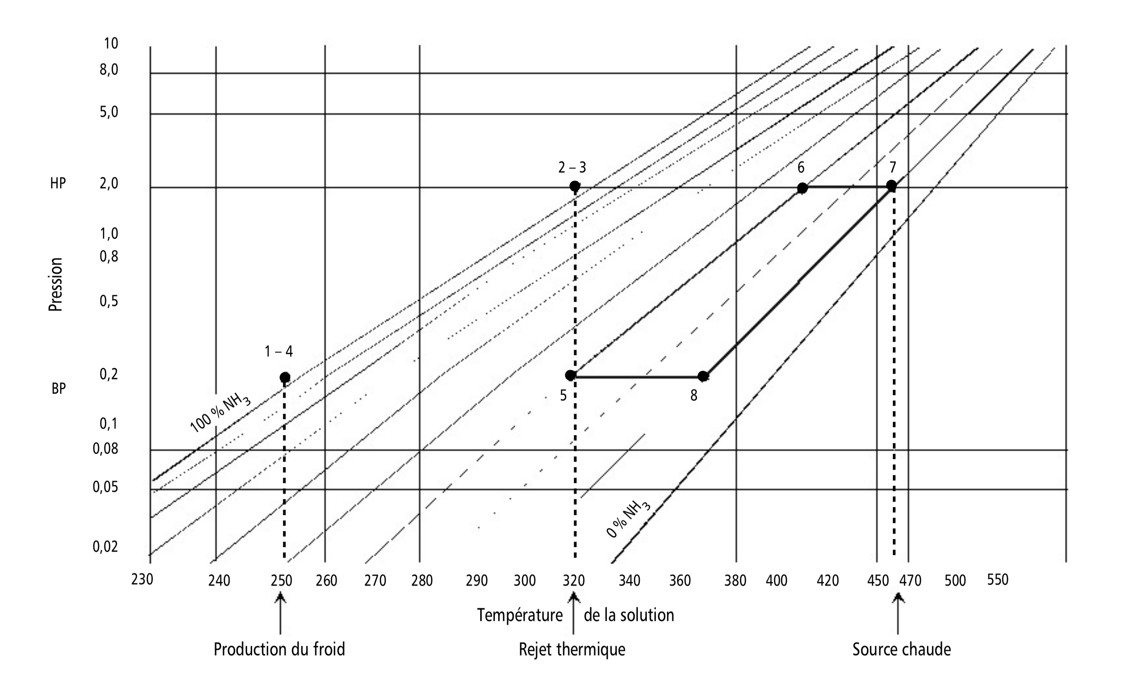


Figure 5.42 – Cycle à absorption (eau-ammoniac) dans un diagramme de Clapeyron ($\log P, \frac{1}{T}$).

5.9 La polygénération

Dans les cycles moteurs considérés plus haut, on constate qu'il y a une quantité de chaleur importante rejetée à la source froide. Dans des perspectives d'utilisation plus rationnelle de l'énergie, des efforts sont actuellement effectués pour valoriser la chaleur rejetée à la source froide.

5.9.1 La cogénération

Avec la *cogénération*, on modifie le cycle de telle sorte que la température de la source froide soit compatible avec une utilisation de la chaleur. C'est ainsi que dans le cas d'une turbine à vapeur, il a été vu plus haut qu'on utilisera une turbine à contre-pression, c'est-à-dire que la pression de condensation sera élevée. De la sorte, il sera possible de récupérer de l'eau chaude utilisable (éventuellement de la vapeur). Dans le cas d'une turbine à gaz, c'est la chaleur sur les gaz d'échappement qui est récupérée (comme ce fut le cas pour les cycles combinés mentionnés plus haut) ; dans les cycles à combustion interne, de la chaleur est récupérée au niveau du refroidissement du moteur ainsi que dans les gaz d'échappement. Dans de tels systèmes, on définit plusieurs grandeurs pour les caractériser :

$$\begin{cases} \eta_m = \dfrac{|\text{énergie noble}|}{\text{énergie à payer}} = \dfrac{|W|}{Q_{\text{s.c.}}} \\ \eta_g = \dfrac{|\text{énergie utile}|}{\text{énergie à payer}} = \dfrac{|W| + |Q_{\text{ut}}|}{Q_{\text{s.c.}}} \\ \alpha = \dfrac{|\text{chaleur utile}|}{|\text{énergie noble}|} = \dfrac{|Q_{\text{ut}}|}{|W|} \end{cases} \qquad [5.64]$$

η_m est le rendement mécanique ou électrique, η_g est le rendement global (généralement élevé, de l'ordre de 75 % ou plus), et α est le rapport entre la chaleur utile et l'énergie noble. Les rapports η_g et α jouent un rôle important dans la pratique. En effet, la cogénération est éventuelle-

ment aidée (par exemple par une obligation de rachat de l'électricité par l'opérateur national, EDF en France) à la condition que η_g et α soient élevés (par exemple $\eta_g > 0{,}65$ et $\alpha > 0{,}5$: la cogénération n'est favorisée que si elle permet d'utiliser une quantité importante de chaleur). Ces valeurs peuvent évoluer par décrets. Le rendement exergétique est à nouveau défini comme le rapport entre l'exergie utile et l'exergie à payer et on obtient :

$$\eta_{ex} = \frac{|W| + \theta_{ut}|Q_{ut}|}{\theta_{s.c.}Q_{s.c.}} \qquad [5.65]$$

Dans la mesure où θ_{ut} est faible, le rendement exergétique est systématiquement très inférieur au rendement global. De fait, le rendement global est un indicateur très trompeur alors que le rendement exergétique rend effectivement compte du rendement thermodynamique.

Deux unités de cogénération ont le même rendement global $\eta_g = 0{,}8$. Une première unité a un rendement électrique $\eta_{el} = 0{,}15$ alors que la seconde a un rendement électrique plus élevé $\eta_{el} = 0{,}35$. Dans les deux cas, la chaleur valorisée est de la chaleur à $T_{ut} = 400$ K (127 °C). On prendra $T_{s.c.} = 1\,200$ K (température de flamme) et $T_0 = 300$ K pour la température de référence. On obtient respectivement pour les deux unités :

$$\theta_{ut} = 1 - \frac{300}{400} = 0{,}25 \qquad \theta_{s.c.} = 1 - \frac{1\,200}{400} = 0{,}75$$

$$\eta_{ex}^1 = \frac{0{,}15 + 0{,}65 \times 0{,}25}{0{,}75} = 0{,}42 \qquad \eta_{ex}^2 = \frac{0{,}35 + 0{,}45 \times 0{,}25}{0{,}75} = 0{,}64$$

Le rendement exergétique de la seconde unité est nettement plus élevé que celui de la première unité bien que le rendement global soit égal. Le rendement global est un indicateur trompeur d'un point de vue thermodynamique. En effet, supposons que la première unité ait un rendement global de 0,85, elle n'en aurait pas moins un rendement exergétique de 0,43 encore inférieur à celui de la seconde unité (0,64) alors que son rendement global serait supérieur (0,85 contre 0,80).

5.9.2 La trigénération

Dans les applications de la cogénération, l'utilisation de chaleur n'est pas toujours valorisée tout au long de l'année, c'est la raison pour laquelle la *trigénération* qui permet la production combinée d'électricité, de chaleur et de froid offre des perspectives d'extension de la cogénération.

La cogénération permettant la production combinée d'électricité et de chaleur, il est possible pour produire du froid d'utiliser soit l'électricité, soit la chaleur. En général, c'est la chaleur qui est utilisée pour la production du froid en ayant recours à un cycle à absorption. Dans ce cas, la cogénération consomme une énergie primaire $Q_{s.c.}$ sous forme de chaleur à la source chaude, elle produit de l'électricité W et de la chaleur Q qui est convertie en froid, Q_0, grâce à un système à absorption. Les grandeurs qui caractérisent une unité de trigénération sont les suivantes :

$$\begin{cases} \eta_{el} = \dfrac{|W|}{Q_{s.c.}} \\ \eta_g = \dfrac{|W| + |Q|}{Q_{s.c.}} \\ \eta_g^{tri} = \dfrac{|W| + Q_0}{Q_{s.c.}} = \dfrac{|W| + |Q| \cdot COP_{abs}}{Q_{s.c.}} = \eta_{el} + (\eta_g - \eta_{el})COP_{abs} \\ COP_{abs} = \dfrac{Q_0}{|Q|} \end{cases} \qquad [5.66]$$

où COP_{abs} est le COP du groupe à absorption et où il a été supposé que toute la chaleur fournie par la cogénération était utilisée pour produire du froid et la chaleur rejetée par le groupe à absorption n'est pas valorisée. Dans la mesure où COP_{abs} est supérieur à 1, η_g^{tri} peut éventuellement être supérieur à 1. De fait, η_g^{tri} est, comme le COP, un coefficient qui caractérise l'efficacité du cycle et ce n'est pas, à proprement parler, un rendement.

Le rendement exergétique de la trigénération est égal à :

$$\eta_{ex} = \frac{|W| + |\theta_0| Q_0}{\theta_{s.c.} Q_{s.c.}} \qquad [5.67]$$

5.9.3 La polygénération

Les concepts de production combinée d'énergie noble et d'autres formes d'énergie sont actuellement en cours d'extension vers l'utilisation pour le traitement des fluides, on parle alors de *polygénération*. Le formalisme est actuellement à l'étude dans les laboratoires.

6 • COMBUSTION

6.1 Notions générales sur la combustion

Des réactions chimiques interviennent dans de nombreux problèmes d'énergétique : la combustion est néanmoins le cas le plus important où des réactions chimiques sont mises en jeu dans l'énergétique. En présence de réactions chimiques, la loi de conservation de matière s'applique sur chaque élément. Considérons par exemple la réaction d'oxydation du carbone (combustion du carbone en présence d'oxygène) qui s'écrit :

$$\underbrace{C + O_2}_{\text{réactifs}} \rightarrow \underbrace{CO_2}_{\text{produit}} \qquad [6.1]$$

Cette équation montre que deux moles réagissent ensemble pour donner naissance à une seule mole. Les réactifs peuvent être gazeux, liquides ou solides de même que les produits. Pour la réaction [6.1], l'un des réactifs est solide (le carbone) alors que l'autre (l'oxygène) est gazeux et le produit est gazeux. La flèche indique ici que la réaction est irréversible : on sait facilement faire un feu à partir de charbon ou de bois mais on ne sait pas reconstituer du charbon ou du bois à partir de la fumée ! Dans le cas de la combustion d'hydrocarbures (rappelons qu'un hydrocarbure ne contient que du carbone et de l'hydrogène) de formule chimique $C_\alpha H_\beta$, il y a oxydation du carbone et de l'hydrogène pour donner naissance à du dioxyde de carbone et à de l'eau. En général l'hydrocarbure est liquide ou gazeux et l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'eau sont

gazeux (dans certains cas il y a formation d'eau liquide). Les hydrocarbures et plus spécifiquement les alcanes (de formule chimique C_nH_{2n+2}) jouant un rôle important dans la combustion, nous allons considérer la combustion de ces alcanes qui s'écrit :

$$\underset{\text{réactifs}}{C_nH_{2n+2} + \alpha O_2} \quad \rightarrow \quad \underset{\text{produits}}{\beta CO_2 + \gamma H_2O} \qquad [6.2]$$

où n est un entier positif et les α, β et γ sont les coefficients stœchiométriques positifs de la réaction. L'équation de la réaction est toujours rapportée à une mole de combustible. Pour équilibrer une telle réaction, on utilise les règles de stœchiométrie, à savoir que l'on doit trouver le même nombre d'atomes de chaque élément du côté des réactifs et du côté des produits (loi de Lavoisier « *Rien ne se perd, rien ne se crée* »). Effectuant un tel bilan successivement sur l'élément carbone puis hydrogène et enfin oxygène, on obtient :

$$\alpha = \frac{3n+1}{2} \qquad \beta = n \qquad \gamma = n+1 \qquad [6.3]$$

Pour un alcane, la réaction [6.2] s'écrit donc :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \quad \rightarrow \quad nCO_2 + (n+1)\ H_2O \qquad [6.4]$$

Par exemple, pour le méthane (représentatif du gaz naturel), le propane, le butane, l'octane (représentatif de l'essence) et le dodécane (représentatif du diesel), on obtient :

$$\begin{cases} CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O & \text{méthane} \quad (a) \\ C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O & \text{propane} \quad (b) \\ C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O & \text{butane} \quad (c) \\ C_8H_{18} + 12{,}5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O & \text{octane} \quad (d) \\ C_{12}H_{26} + 18{,}5O_2 \rightarrow 12CO_2 + 13H_2O & \text{dodécane} \quad (e) \end{cases} \qquad [6.5]$$

La réaction étant équilibrée et connaissant l'état (liquide ou gazeux) des différents réactifs et produits, on peut ainsi facilement calculer le nombre de moles dans les différentes phases dans le flux des réactifs et des produits s'il s'agit d'un écoulement permanent en système ouvert.

Généralement, la combustion ne s'effectue pas à partir d'oxygène pur mais à partir d'air. Dans le cas le plus général de combustion, on dispose d'un combustible (solide, liquide ou gazeux) qui peut être du carbone (charbon sous ses différentes formes ou bois), un hydrocarbure (essence à base essentiellement d'octane, C_8H_{18} ou diesel à base essentiellement de dodécane, $C_{12}H_{26}$) ou un liquide tel le méthanol ou l'alcool (biocarburants, qui ne sont pas des alcanes) ou d'autres combustibles moins utilisés. On dispose de plus d'un comburant oxydant : généralement de l'air ou de l'oxygène pur.

Lorsque l'oxydant est de l'air, il faut tenir compte de la composition de l'air qui est de 21 % d'oxygène en volume et de 79 % d'azote en volume, ce qui correspond à 3,76 moles d'azote pour 1 mole d'oxygène. La combustion complète d'un alcane en présence d'air s'écrit donc :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + \frac{3n+1}{2} \times 3,76N_2 \qquad [6.6]$$

Si le combustible n'est pas un alcane, la même méthode s'applique. Par exemple, pour la combustion complète du méthanol en présence d'air, on commence par effectuer le bilan sur le carbone, ensuite on passe au bilan sur l'hydrogène, ensuite on comptabilise les oxygènes et on termine en comptabilisant les azotes et on obtient :

$$CH_3OH + \frac{3}{2}(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + \frac{3}{2} \times 3,76N_2 \qquad [6.7]$$

Cette démarche donne la quantité exacte d'oxygène nécessaire pour que la combustion soit complète. On dit en effet qu'une combustion est complète si l'oxydation du carbone est totale (formation de dioxyde de carbone et pas de monoxyde de carbone).

Si on utilise de l'air en excès, il y a présence d'air dans les produits et on définit le taux d'air en excès, λ. Par exemple pour un alcane, on obtient :

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}(1+\lambda)(O_2 + 3{,}76N_2)$$
$$\rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + \frac{3n+1}{2}\lambda O_2 + \frac{3n+1}{2}(1+\lambda)3{,}76N_2 \quad [6.8]$$

Une combustion de méthane comprenant 50 % d'air en excès ($\lambda = 0{,}5$) s'écrit ainsi :

$$CH_4 + 3(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + O_2 + 3 \times 3{,}76N_2 \quad [6.9]$$

Dans la combustion avec excès d'air, on trouve de l'oxygène dans les produits de combustion ce qui n'était pas le cas de la combustion complète avec la quantité adéquate d'air ($\lambda = 0$). Il est important de noter que les quantités de CO_2 et d'eau dans les produits sont les mêmes pour une combustion complète en présence d'oxygène pur, d'air stœchiométrique ou d'air en excès. La différence entre les différentes combustions réside uniquement sur les flux d'oxygène et d'azote.

Si la combustion est incomplète (chambre à combustion imparfaite ou manque d'air), alors les produits de combustion comportent du CO (monoxyde de carbone), ce qui est très mauvais pour la pollution atmosphérique et doit être évité dans la mesure du possible.

6.2 Application du premier principe à la combustion

Nous allons considérer le cas d'une chambre de combustion fonctionnant en régime permanent en circuit ouvert. Le cas considéré est schématisé sur la figure 6.1.

Le premier principe, en régime permanent, dans sa formulation [1.31]

$$0 = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{e,s} \dot{m}_{e,s}\left(h + \frac{1}{2}\hat{V}^2 + gz\right)_{e,s}$$

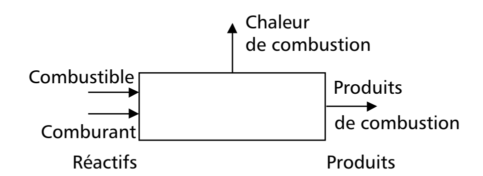


Figure 6.1 – Schéma de la combustion considérée en régime permanent dans un système ouvert.

peut s'écrire, en faisant intervenir les débits molaires sur les espèces entrantes et sortantes et en tenant compte de la relation $\dot{m} = \dot{n}M$, où $\dot{n}$ est le flux molaire et M est la masse molaire :

$$0 = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{i=1}^{m} \dot{n}_{ri}\left(\bar{H}_{ri} + M_{ri}\frac{\hat{V}_{ri}^2}{2}\right) + \sum_{i=1}^{q} \dot{n}_{pi}\left(\bar{H}_{pi} + M_{pi}\frac{\hat{V}_{pi}^2}{2}\right) \qquad [6.10]$$

où les $\dot{n}_{ri}$ sont les flux molaires entrants (réactifs : combustible et oxydant) et les $\dot{n}_{pi}$ sont les flux molaires sortants (produits de combustion). Avec notre règle de signe, les flux entrants sont positifs et les flux sortants sont négatifs. Les $\bar{H}_{ri}$ et $\bar{H}_{pi}$ sont les enthalpies molaires des différents corps présents dans la réaction.

6.2.1 Variations d'énergie cinétique négligeables

Supposant les variations d'énergie cinétique négligeables et divisant la relation [6.10] par le flux de combustible entrant ($\dot{n}_{\text{comb}}$), on obtient :

$$0 = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{\text{comb}}} + \frac{\dot{W}}{\dot{n}_{\text{comb}}} + \sum_{i=1}^{m} \nu_{ri}\bar{H}_{ri} - \sum_{i=1}^{q} \nu_{pi}\bar{H}_{pi} \qquad [6.11]$$

où les ν_{ri} et ν_{pi} positifs sont les coefficients stœchiométriques de la réaction de combustion. Le signe moins devant les ν_{pi} rend compte du fait que les produits sortent du système. Cette équation peut s'écrire :

$$\boxed{0 = Q + W + H_r - H_p} \qquad [6.12]$$

où nous avons défini :

$$Q = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{\text{comb}}} \qquad H_r = \sum_{i=1}^{m} \nu_{ri} \bar{H}_{ri} \qquad H_p = \sum_{i=1}^{q} \nu_{pi} \bar{H}_{pi} \qquad [6.13]$$

H_r et H_p sont respectivement les enthalpies des réactifs et des produits ramenées à une mole de combustible et Q et W sont les chaleur et énergie mécanique échangées avec l'extérieur par mole de combustible. Pour le calcul de H_r et H_p, les ν_{ri} et les ν_{pi} sont les coefficients stœchiométriques de la combustion.

À titre d'exemple, la combustion du méthane avec 50 % d'air en excès [6.9] conduit à :

$$\begin{aligned} H_r &= \bar{H}_{CH_4} + 3\bar{H}_{O_2} + 3 \times 3,76 \bar{H}_{N_2} \\ H_p &= \bar{H}_{CO_2} + 2\bar{H}_{H_2O} + \bar{H}_{O_2} + 3 \times 3,76 \bar{H}_{N_2} \end{aligned} \qquad [6.14]$$

Il faut être vigilant car dans le calcul des enthalpies des réactifs et des produits, il faut prendre les enthalpies molaires des espèces correspondant aux conditions de température et de pression de ces espèces. Or ces conditions sont généralement différentes dans les deux flux entrants et sortants.

6.2.2 Variations d'énergie cinétique non négligeables

Dans le cas d'un cycle de Joule pour statoréacteur discuté dans le chapitre 5, il faut tenir compte des vitesses différentes en entrée et en sortie. Si l'on considère le système ouvert complet depuis les admissions d'air et de combustible jusqu'au refoulement des produits de la combustion, l'équation [6.10] devient :

$$0 = Q + W + \sum_{i=1}^{m} \nu_{ri} \bar{H}_{ri} - \sum_{i=1}^{q} \nu_{pi} \bar{H}_{pi} + \sum_{i} \nu_{ri} M_{ri} \frac{\hat{V}_{ri}^2}{2} - \sum_{i} \nu_{pi} M_{pi} \frac{\hat{V}_{pi}^2}{2} \quad [6.15]$$

où les M_{ri} et M_{pi} sont les masses molaires des réactifs et des produits.

Pour un statoréacteur idéal, il n'y a pas de puissance mécanique si bien que $W = 0$ et l'ensemble est adiabatique si bien que $Q = 0$. Dans le

repère de référence de l'avion, la vitesse absolue d'entrée de l'air pour les réactifs est la vitesse de l'avion, la vitesse des produits est égale à la vitesse de sortie des produits de la combustion et la vitesse du combustible est nulle. Le bilan énergétique conduit à :

$$0 = \sum_{i=1}^{m} \nu_{ri} \bar{H}_{ri} - \sum_{i=1}^{q} \nu_{pi} \bar{H}_{pi} + m_a \left(\frac{\hat{V}_1^2}{2} - \frac{\hat{V}_4^2}{2} \right) - M_c \frac{\hat{V}_4^2}{2} \qquad [6.16]$$

où les vitesses $\hat{V}_1$ et $\hat{V}_4$ sont les vitesses de l'air en entrée et en sortie et m_a et M_c sont les masses d'air et de combustible correspondant à une mole de combustible. L'énergie cinétique W_c acquise par l'avion par mole de combustible s'écrit :

$$|W_c| = (M_c + m_a) \frac{\hat{V}_4^2}{2} - m_a \frac{\hat{V}_1^2}{2} = \sum_{i=1}^{m} \nu_{ri} \bar{H}_{ri} - \sum_{i=1}^{q} \nu_{pi} \bar{H}_{pi} \qquad [6.17]$$

La différence avec les équations [5.30 et 5.31] du chapitre 5 provient du fait d'une part que maintenant la chaleur apportée par la combustion est comptabilisée directement dans le flux enthalpique et non plus comptabilisée comme un apport extérieur d'énergie et d'autre part que les enthalpies d'entrée et de sortie incorporent le combustible, l'air et les produits de la combustion.

6.3 Bilan énergétique de la combustion

6.3.1 Enthalpie de formation

Nous avons vu plus haut que pour connaître les chaleurs mises en jeu au cours de la combustion, il fallait connaître les enthalpies des différents corps présents dans la réaction. Ces enthalpies peuvent être aisément calculées à partir des enthalpies de formation. Pour introduire la notion d'enthalpie de formation, nous allons considérer un procédé (idéalisé) de la combustion mettant en jeu du carbone à l'état solide et de l'oxygène à l'état gazeux (figure 6.2).

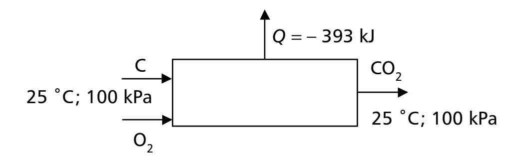


Figure 6.2 – Exemple d'un procédé idéalisé de combustion mettant en jeu 1 mole de carbone, plus 1 mole d'oxygène et donnant 1 mole de dioxyde de carbone.

Supposons que l'oxygène gazeux et le carbone solide entrent dans la chambre de combustion à 25 °C et à la pression atmosphérique de 0,1 MPa et que le dioxyde de carbone sorte de la chambre de combustion à la même température de 25 °C et à la même pression de 0,1 MPa. La réaction s'écrit :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Appliquant le premier principe (tenant compte que $W = 0$), on obtient (6.12) :

$$Q = \left(H_p - H_r\right)$$

or :

$$H_r = \bar{H}_c + \bar{H}_{O_2} \qquad \text{et} \qquad H_p = \bar{H}_{CO_2}$$

d'où :

$$Q = \bar{H}_{CO_2} - \left(\bar{H}_C + \bar{H}_{O_2}\right) \qquad [6.18]$$

La mesure (par calorimétrie) de la chaleur Q mise en jeu au cours de la combustion donne la différence entre l'enthalpie des produits de combustion et celle des réactifs. Pour les réactions chimiques, on définit une règle très précise pour l'origine des enthalpies : *l'origine des enthalpies pour*

tous les corps constitués d'un seul élément est prise égale à zéro à l'état de référence de 25 °C et 0,1 MPa. Dans la mesure où :

$$\left[\bar{H}_{\mathrm{C}}\right]_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa}} = \left[\bar{H}_{\mathrm{O}_2}\right]_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa}} = 0 \qquad [6.19]$$

on obtient :

$$Q_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa}} = \left[\bar{H}_{\mathrm{CO}_2}\right]_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa}} = \bar{H}_f^0(\mathrm{CO}_2) \qquad [6.20]$$

Cette enthalpie du composé CO_2 à 25 °C et 0,1 MPa est appelée *enthalpie de formation* et est notée $\bar{H}_f^0$. Connaissant l'enthalpie de formation de tous les corps à l'état de référence de 25 °C et 0,1 MPa, on peut en déduire leur enthalpie dans tout autre état car l'enthalpie est une fonction d'état :

$$\bar{H}_{T,P} = \left[\bar{H}_f^0\right]_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa}} + \left[\Delta\bar{H}\right]_{25\ °\mathrm{C};0,1\ \mathrm{MPa} \to T,P} \qquad [6.21]$$

où le terme $\Delta\bar{H}$ est calculé en choisissant un chemin thermodynamique judicieux rendant ce calcul aisé. Si le corps est un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend que de la température et l'on a :

$$\Delta\bar{H} = \int_{298\mathrm{K}}^{T} C_p \mathrm{d}T \qquad \text{gaz parfait} \qquad [6.22]$$

L'enthalpie de formation des corps constitués de plus d'un élément est ainsi théoriquement obtenue à partir de la mesure expérimentale de la chaleur de réaction (dans un calorimètre) dans des conditions normales de température et de pression. Dans le tableau 6.1 (et le tableau B.1 en annexe) sont données des valeurs d'enthalpies de formation pour quelques corps intervenant dans des procédés de combustion.

La variation d'enthalpie est donnée dans des tables (voir tableau B.2 en annexe) pour la plupart des gaz en fonction de la température, ce qui permet d'effectuer avec précision les bilans des différentes réactions chimiques et de la combustion en particulier.

Tableau 6.1 – Enthalpie de formation à 25 °C pour quelques corps.

Corps	Formule	*M*	État	$\bar{H}_f^0$ (kJ/mol)
Eau	H_2O	18	gaz	–241
Eau	H_2O	18	liquide	–285
Carbone	C	12	solide	0
Monoxyde de carbone	CO	28	gaz	–110
Dioxyde de carbone	CO_2	44	gaz	–393
Méthane	CH_4	16	gaz	–75
Octane	C_8H_{18}	114	gaz	–208
Octane	C_8H_{18}	114	liquide	–250
Méthanol	CH_3OH	32	gaz	–201

Tenant compte de ces notions d'enthalpie de formation ainsi que de variation d'enthalpie due à la température, on obtient pour les enthalpies des réactifs et des produits :

$$H_r = H_r^0 + \Delta H_r \; ; \; H_p = H_p^0 + \Delta H_p \qquad [6.23]$$

où

$$H_r^0 = \sum_i \nu_{ri} (\bar{H}_f^0)_{ri} \quad \text{et} \quad H_p^0 = \sum_i \nu_{pi} (\bar{H}_f^0)_{pi} \qquad [6.24]$$

Dans ce cas, le premier principe d'une chambre à combustion ouverte s'écrit :

$$\boxed{Q = (H_p^0 - H_r^0 + \Delta H_p - \Delta H_r)} \qquad [6.25]$$

6.3.2 Pouvoir calorifique (PCI et PCS)

Dans le cas d'une combustion stœchiométrique dans laquelle les conditions d'admission du combustible et du comburant sont les conditions normales et de plus la température de sortie est la température de référence, on définit le PCI (*pouvoir calorifique inférieur*) et le PCS (*pouvoir calorifique supérieur*). Le PCI correspond au cas où l'eau sort à l'état vapeur et le PCS au cas où l'eau est condensée et sort à l'état liquide. Le PCI et le PCS sont les valeurs absolues des chaleurs de réaction puisqu'ils sont positifs. D'après l'analyse précédente, nous aurons :

$$\Delta H_P = 0 \text{ et } \Delta H_r = 0$$

si bien que :

$$\boxed{PCI = H_r^0 - H_{pv}^0} \text{ et } \boxed{PCS = H_r^0 - H_{pl}^0} \qquad [6.26]$$

où nous avons porté l'indice v ou l pour indiquer que dans les produits, l'eau est à l'état vapeur ou à l'état liquide suivant les cas. Il faut noter que ni l'oxygène ni l'azote n'interviennent dans le calcul des PCI ou PCS : les PCI et PCS ne dépendent pas de l'excès d'air; par ailleurs la différence entre le PCI et le PCS est juste la chaleur latente de condensation de l'eau. Nous donnons un exemple de calcul des PCI et PCS pour le méthane d'après les équations de combustion [6.3 ou 6.9] :

$$\begin{cases} H_r^0 = \bar{H}_f^0(\mathrm{CH_4}) = -75 \\ H_{pv}^0 = \bar{H}_f^0(\mathrm{CO_2}) + 2\bar{H}_f^0(\mathrm{H_2O})_v = -393 - 2 \times 241 = -875 \text{ kJ} \\ H_{pl}^0 = \bar{H}_f^0(\mathrm{CO_2}) + 2\bar{H}_f^0(\mathrm{H_2O})_l = -393 - 2 \times 285 = -963 \text{ kJ} \\ \mathrm{PCI} = H_r^0 - H_{pv}^0 = 800 \text{ kJ/mol} = 50\,000 \text{ kJ/kg} \\ \mathrm{PCS} = H_r^0 - H_{pl}^0 = 888 \text{ kJ/mol} = 55\,500 \text{ kJ/kg} \end{cases}$$

Les combustibles ne sont pas des corps purs et leur PCI et PCS ne correspondent pas exactement aux valeurs obtenues à partir du combustible pur dont ils sont proches. Le tableau 6.2 donne les valeurs de PCI et PCS pour quelques combustibles.

Tableau 6.2 – Valeurs des PCI et PCS pour quelques combustibles.

Combustible	PCI (kJ/kg)	PCS (kJ/kg)
Gaz naturel	40 193	41 868
Gas-oil	41 843	44 715
Pétrole	39 775	41 868

6.3.2 Température de flamme adiabatique

La température maximale qui peut être atteinte par la combustion est la température obtenue lorsque la combustion est adiabatique. Dans ce cas, compte tenu de la définition du PCI, l'équation [6.25] s'écrit :

$$-Q = PCI + (\Delta H_r - \Delta H_p) \qquad [6.27]$$

et pour la combustion adiabatique, on obtient :

$$\Delta H_p = PCI + \Delta H_r$$

Connaissant le PCI et les conditions des réactifs, on en déduit l'enthalpie des produits donc leur température. Pour illustrer la méthode, nous allons considérer le cas de la combustion complète d'octane en présence d'air dont la réaction s'écrit :

$$C_8H_{18} + 12{,}5O_2 + 12{,}5 \times 3{,}76N_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 12{,}5 \times 3{,}76N_2 \qquad [6.28]$$

Nous supposons que l'octane liquide et l'air sont introduits à 25 °C et 0,1 MPa dans la chambre de combustion, le PCI s'obtient facilement :

$$PCI = \bar{H}_f^0(C_8H_{18}) - 8\bar{H}_f^0(CO_2) - 9\bar{H}_f^0(H_2O)_v$$
$$PCI = -250 + 8 \times 393 + 9 \times 241 = 5\,063 \text{ kJ/mol}$$

Les conditions d'admission étant les conditions normales, on en déduit :

$$\Delta H_p = PCI$$

soit :

$$8\Delta\bar{H}(CO_2) + 9\Delta\bar{H}(H_2O) + 12{,}5 \times 3{,}76\Delta\bar{H}(N_2) = 5\,063 \text{ kJ/mol}$$

Une façon de calculer la température adiabatique est d'utiliser des tables donnant les valeurs de ΔH calculées pour les différents gaz en fonction de la température (en supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, l'enthalpie ne dépend que de la température). Les valeurs pour les gaz qui nous intéressent sont présentées dans le tableau 6.3 (et le tableau B.2 en annexe).

Tableau 6.3 – Variations d'enthalpie à quelques températures pour les produits de la combustion supposés gaz parfaits.

Température (K)	**$\Delta\bar{H}_{CO_2}$ (kJ/mol)**	**$\Delta\bar{H}_{H_2O}$ (kJ/mol)**	**$\Delta\bar{H}_{N_2}$ (kJ/mol)**	**$\Delta\bar{H}_{O_2}$ (kJ/mol)**
400	4	3	3	3
800	23	18	15	16
1 200	44	34	28	30
1 800	79	63	49	52
2 000	91	72	56	59
2 200	103	83	63	67
2 400	115	94	70	74
2 600	128	104	78	82

La température de flamme adiabatique sera la température pour laquelle $\Delta\bar{H}_p$ sera égal à 5 063 kJ. D'après le tableau 6.3, on trouve $\Delta H_p = 5\,056$ kJ à 2 400 K et 5 626 kJ à 2 600 K. La température de flamme adiabatique est très proche de 2 400 K. Lors du calcul de la contribution ΔH_p, on remarque l'importance du terme de chaleur sensible dû aux 47 moles d'azote. En présence d'un excès d'air la masse de gaz est plus élevée si bien que pour une chaleur (PCI) disponible donnée, la température de flamme adiabatique est plus faible.

6.3.3 Chaleur de combustion (système ouvert)

La démarche à suivre pour calculer la chaleur de combustion est la même que celle suivie précédemment pour le calcul de la température de flamme adiabatique. La différence est que cette fois, la chaleur de combustion échangée avec l'extérieur n'est plus nulle.

En l'absence d'échange de travail mécanique avec le milieu extérieur, l'utilisation du premier principe, sous sa forme [6.25 ou 6.27] conduit à :

$$-Q = PCI + (\Delta H_r - \Delta H_p) \text{ ou } -Q = PCS + (\Delta H_r - \Delta H_p) \qquad [6.29]$$

suivant que la vapeur sort à l'état vapeur (PCI) ou à l'état liquide (PCS). Le terme ΔH_p étant positif, la chaleur de combustion, $-Q$, est d'autant plus élevée que ΔH_p est faible, donc que la température des gaz de sortie est faible. C'est la raison pour laquelle, les chaudières à condensation (qui permettent d'une part de récupérer une partie de la chaleur de condensation de l'eau et d'autre part de faibles températures de gaz d'échappement) ont été développées pour augmenter le rendement. On définit un rendement sur PCI ou sur PCS des chaudières :

$$\eta_{ch}^{PCI} = \frac{-Q}{PCI} \text{ ou } \eta_{ch}^{PCS} = \frac{-Q}{PCS} \qquad [6.30]$$

Notons que, pour une chaleur de combustion donnée, $\eta_{ch}^{PCS} < \eta_{ch}^{PCI}$. Si l'on ne récupère pas la chaleur de condensation et si les conditions d'admission sont les conditions normales, on obtient :

$$\eta_{ch}^{PCI} = \frac{-Q}{PCI} = 1 - \frac{\Delta H_p}{PCI} \qquad [6.31]$$

6.3.4 Combustion et émissions de CO_2

L'émission de CO_2 est une caractéristique de la combustion qui est indépendante de l'excès d'air. Dans la mesure où les émissions sont une préoccupation importante à notre époque, il est utile de classer les combustibles en fonction du CO_2 émis pour fournir une énergie déterminée. Une telle comparaison peut être facilement effectuée à partir de l'équation de la combustion et du calcul du PCI. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 – Calcul des PCI et émissions de CO_2 pour quelques combustibles.

Combustible	PCI		CO_2 émis		
	kJ/mol	kJ/kg	mol CO_2/ mol comb.	kg CO_2/MJ	kg CO_2/kWh
C	393	32 750	1	0,112	0,403
CH_4	800	50 000	1	0,055	0,198
C_8H_{18}	5 105	46 600	8	0,069	0,248

D'après le tableau 6.4, on constate que, pour une production de chaleur donnée, le méthane émet deux fois moins de CO_2 que le carbone et sensiblement moins que l'octane. C'est la raison pour laquelle, à l'heure actuelle, la substitution du gaz naturel au charbon (en Chine et dans l'ex-Allemagne de l'Est par exemple) se traduit par une réduction conséquente des émissions de CO_2.

Exemple

Considérons une centrale thermique de 100 MWh_e (7 000 heures de fonctionnement par an) qui produit de l'électricité avec un rendement sur PCI

de 0,33, ses émissions de CO_2 suivant le combustible utilisé sont présentées dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 – Émissions annuelles de CO_2 pour une centrale thermique (rendement sur PCI de 0,33) suivant le combustible et émissions évitées en passant du carbone au méthane.

Combustible	Énergie électrique (MWh/an)	Énergie primaire (MWh/an)	CO_2 émis (t/an)	Émissions évitées (t/an)
C	700 000	2 100 000	846 000	0
CH_4	700 000	2 100 000	416 000	430 000

Le passage du carbone (charbon) au méthane (gaz naturel) permet d'éviter d'émettre 430 000 t de CO_2 par an soit une réduction de moitié des émissions.

6.4 Constante d'équilibre d'une réaction chimique (gaz parfaits)

La combustion est une réaction fortement irréversible. Néanmoins, au cours de la combustion, des réactions à l'équilibre ont lieu à haute température et ces réactions sont particulièrement importantes car elles sont partiellement responsables de la production d'espèces toxiques (comme les NOx). Les concentrations de ces espèces peuvent être prédites en utilisant le concept de *constante d'équilibre* que nous allons présenter maintenant.

Afin d'étudier l'équilibre chimique pour une réaction dans laquelle réactifs et produits sont des gaz parfaits, considérons, à titre d'exemple, un système fermé contenant quatre espèces chimiques à l'état gazeux en équilibre. Ce système fermé, dans le cas de la combustion, peut symboliser un système fermé déformable comprenant une masse de réactifs

donnant naissance à la même masse de produits de la réaction. Au cours de la réaction de combustion, des réactions secondaires se produisent, ce sont ces réactions qui sont abordées ici. Bien entendu, ce concept est beaucoup plus général que les seules réactions de combustion. Les quatre espèces considérées peuvent réagir entre elles et leur réaction s'écrit :

$$\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D \qquad [6.32]$$

La double flèche indique qu'il y a équilibre : la réaction peut s'effectuer dans les deux sens (contrairement à la combustion qui est une réaction irréversible). Les ν_i sont les coefficients stœchiométriques de la réaction (ils assurent l'équilibre des éléments pour respecter la loi de Lavoisier) ; dans les paragraphes précédents, nous prenions $\nu_A = 1$ pour le combustible. Le système à l'équilibre comprend n_A moles de A, n_B moles de B, n_C moles de C et n_D moles de D. Supposons que l'équilibre soit déplacé en faisant apparaître dn_C moles de C et dn_D moles de D et disparaître dn_A moles de A et dn_B moles de B. Pour respecter la stœchiométrie de la réaction, nous devons avoir :

$$dn_A = -\nu_A d\varepsilon; \quad dn_B = -\nu_B d\varepsilon; \quad dn_C = \nu_C d\varepsilon; \quad dn_D = \nu_D d\varepsilon \qquad [6.33]$$

où ε est appelé le *degré d'avancement de la réaction* ($\varepsilon = 0$ correspond au cas où A et B n'ont pas réagi et $\varepsilon = 1$ correspond au cas où la réaction a été totale).

La variation à T et P constantes de l'enthalpie libre de Gibbs pour le système réversible s'écrit [2.22] :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i$$

soit :

$$dG_{T,P} = \left(-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D\right) d\varepsilon \qquad [6.34]$$

La condition d'équilibre $dG_{T,P} = 0$ quel que soit $d\varepsilon$ conduit à :

$$-\nu_A dn_A - \nu_B dn_B + \nu_C dn_C + \nu_D dn_D = 0 \qquad [6.35]$$

Supposant que tous les réactifs et produits sont des gaz parfaits, le potentiel chimique μ_i s'exprime [3.27] sous la forme :

$$\mu_i(T,P_i) = \mu_i^0(T,P_0) + RT\ln\frac{P_i}{P_0} \quad \text{avec} \quad P_i = y_i P \quad \text{et} \quad y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \qquad [6.36]$$

où P_i est la pression partielle du composant i dans le mélange et $\mu_i^0(T,P_0)$ est le potentiel chimique du gaz i seul à la température T et à la pression de référence P_0; $\mu_i^0(T,P_0)$ est donc une fonction de la température uniquement. Tous calculs effectués, on obtient :

$$\mathrm{d}G_{T,P} = \left(\Delta\mu^0(T) + RT\ln K\right)\mathrm{d}\varepsilon \qquad [6.37]$$

où la grandeur K est définie par :

$$\boxed{K = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\nu_C+\nu_D-\nu_A-\nu_B}} \qquad [6.38]$$

La condition d'équilibre $\mathrm{d}G = 0$ quel que soit $\mathrm{d}\varepsilon$, équivaut à :

$$\boxed{\begin{aligned} &\Delta\mu^0(T) + RT\ln K = 0 \\ &\ln K = -\frac{\Delta\mu^0(T)}{RT} \end{aligned}} \qquad [6.39]$$

La grandeur K est appelée *constante d'équilibre*. En fait, ce n'est pas une constante puisqu'elle dépend de la température mais, à la température d'équilibre, elle est une constante.

La constante d'équilibre est connue dès lors que la réaction est identifiée et que les potentiels chimiques des espèces gazeuses sont connus à l'état de référence; or ces grandeurs existent effectivement dans les tables pour tous les gaz usuels (voir tableau B.3 en annexe). Si le gaz ne se comporte pas comme un gaz parfait, des développements voisins de celui présenté plus haut peuvent être effectués dans lesquels il faut introduire la fugacité à la place de la pression.

Les réactions au cours de la combustion sont complexes car plusieurs réactions instantanées se produisent en parallèle, il n'est pas question ici

de traiter ce problème complexe mais nous retiendrons l'une de ces réactions à titre d'exemple.

Prenons le cas d'une combustion de méthane en présence d'un excès d'air de 50 % :

$$CH_4 + 3(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + O_2 + 11{,}28N_2$$

Les produits de combustion comprennent 15,28 moles de gaz. Considérons la réaction d'équilibre entre l'azote et l'oxygène donnant naissance à du monoxyde d'azote :

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO \qquad [6.40]$$

À l'état initial de la production des gaz de combustion, il y a 11,28 moles d'azote pour 1 mole d'oxygène. Quelle serait la concentration α à l'équilibre en monoxyde d'azote à la température de la combustion ? L'évolution du nombre de moles et des concentrations molaires entre l'état initial hors équilibre et l'état d'équilibre est présentée dans le tableau 6.6.

Tableau 6.6 – Évolution du nombre de moles et des concentrations molaires entre l'état initial hors équilibre et l'état d'équilibre.

État		N_2	O_2	NO	CO_2	H_2O	Total
Initial	Nombre	11,28	1	0	1	2	15,28
	Concentration	$\frac{11{,}28}{15{,}28}$	$\frac{1}{15{,}28}$	0	$\frac{1}{15{,}28}$	$\frac{2}{15{,}28}$	1
Équilibre	Nombre	$11{,}28 - \alpha$	$1 - \alpha$	2α	1	2	15,28
	Concentration	$\frac{11{,}28 - \alpha}{15{,}28}$	$\frac{1 - \alpha}{15{,}28}$	2α	$\frac{1}{15{,}28}$	$\frac{2}{15{,}28}$	1

La relation [6.38] donne :

$$K = \frac{\left(\frac{2\alpha}{15,28}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{15,28}\right)\left(\frac{11,28-\alpha}{15,28}\right)} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(11,28-\alpha)} \approx \frac{4\alpha^2}{11,28}$$

Pour α petit on obtient ainsi :

$$\varepsilon \approx \sqrt{\frac{11,28}{4}}\sqrt{K} \qquad [6.41]$$

On note que α est indépendant de la pression car le nombre de moles dans les réactifs et les produits est le même dans ce cas particulier de réaction équimolaire. Pour calculer α, il faut connaître *K* qui est donné dans des tables en fonction de la température. Le tableau 6.7 (et le tableau B.3 en annexe) présente quelques valeurs de *K* pour deux réactions.

Tableau 6.7 – Valeurs de ln*K* en fonction de la température et à la pression de 0,1 MPa pour deux réactions.

Température (K)	$2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2$	$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$
298	–207,5	–70,1
500	–115,2	–40,6
1 000	–47	–18,8
1 400	–27,7	–12,5
1 800	–17	–9,1
2 200	–10,2	–6,9
2 600	–5,6	–5,3
3 000	–2,2	–4,2
3 400	0,34	–3,4

Afin de connaître la valeur de K, il faut préalablement calculer la température de flamme adiabatique atteinte au cours de la combustion. Avec l'excès d'air de 50 %, on trouve environ 1 800 K. À 1 800 K, $K = 112 \times 10^{-6}$, soit :

$$\alpha \approx 1{,}8 \times 10^{-2}$$

La concentration molaire (ou volumique) en monoxyde d'azote rapportée au nombre total de moles de la combustion est égale à :

$$y_{\mathrm{NO}} \approx \frac{2 \times 1{,}8 \times 10^{-2}}{15{,}28} = 2\,356 \text{ ppm}_{\mathrm{v}}$$

D'après le tableau 6.7, on remarque qu'à température ambiante, la formation de NO est nulle et que cette formation augmente avec la température. Le monoxyde d'azote se forme dans un temps très court au cours de la combustion et dès que les gaz d'échappement se refroidissent, la réaction se bloque (figeage de la réaction). Il faut retenir que deux paramètres favorisent la formation du monoxyde d'azote : la température élevée et l'excès d'air. Cette concentration est très élevée, heureusement, les gaz d'échappement se diluent dans l'air. Néanmoins, cette forte concentration explique pourquoi la circulation automobile peut conduire à des pics de pollution des NO_x sachant que la réalité est plus complexe car il se forme également du N_2O et du NO_2 d'une part et que le recours à la cinétique chimique devient d'autre part nécessaire pour estimer la concentration réelle des espèces du fait de la brièveté de la réaction de combustion discontinue (quelques millisecondes). Cet exemple démontre la limite de l'analyse de la thermodynamique à l'équilibre dans un régime transitoire à variation rapide de température. Grâce au figeage de la réaction par le refroidissement rapide, la concentration en NO_x dans une combustion réelle est beaucoup plus faible (de l'ordre de quelques centaines de ppm_{v} et non plus de 2 000) que celle donnée par une analyse à l'équilibre.

7 • FORMALISME AVANCÉ

7.1 Thermodynamique des processus irréversibles

Nous nous sommes surtout intéressés aux transformations réversibles en précisant que des irréversibilités dues à des écarts à l'équilibre existaient toujours. Il existe des outils pour décrire de tels processus irréversibles : c'est la *thermodynamique des processus irréversibles* (TPI). Lorsque les écarts à l'équilibre sont faibles, la TPI se simplifie et on parle alors de *thermodynamique linéaire des processus irréversibles*. C'est la situation qui sera considérée dans ce chapitre.

7.1.1 Thermodynamique linéaire des processus irréversibles

La TPI linéaire repose sur l'hypothèse qu'il y a proportionnalité entre la cause de l'irréversibilité et l'effet de cette irréversibilité. À cette fin, on introduit les notions de force motrice et de flux résultant de cette force motrice.

■ Flux et forces

On définit $\vec{J}$, la densité de flux par unité de surface, $\vec{X}$, la force motrice et L, le coefficient de proportionnalité. La TPI linéaire dit que :

$$\vec{J} = L\vec{X} \qquad [7.1]$$

C'est ainsi que si la force motrice est le gradient de température, le flux associé à la conduction sera un flux de chaleur donné par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_q = -\lambda \vec{\nabla} T \qquad [7.2]$$

où λ est la conductivité thermique.
De même pour la diffusion (loi de Fick) ou le courant électrique associé à une différence de potentiel électrique (loi d'Ohm), on a respectivement :

$$\vec{J}_m = -D\vec{\nabla} C \quad [7.3] \quad \text{et} \quad e\vec{J}_n = -\sigma \vec{\nabla} V \qquad [7.4]$$

où D est le coefficient de diffusion de masse, C est la concentration du constituant, σ est la conductivité électrique, V est le potentiel électrique (e est la charge de l'électron) et les J sont les flux correspondants (de masse ou d'électrons, $e\vec{J}_n$ étant le courant électrique).

Phénomènes couplés

L'apport de la TPI est particulièrement important lorsque deux phénomènes irréversibles liés chacun par leur force motrice coexistent. Dans ce cas, des phénomènes couplés apparaissent. Considérons deux phénomènes physiques distincts conduisant chacun à une relation [7.1] :

$$\begin{cases} \vec{J}_1 = L_{11}\vec{X}_1 \quad \text{si} \quad \vec{X}_1 \quad \text{seul} \\ \vec{J}_2 = L_{22}\vec{X}_2 \quad \text{si} \quad \vec{X}_2 \quad \text{seul} \end{cases} \qquad [7.5]$$

La coexistence de ces deux phénomènes produit un couplage entre eux et l'on obtient :

$$\begin{cases} \vec{J}_1 = L_{11}\vec{X}_1 + L_{12}\vec{X}_2 \\ \vec{J}_2 = L_{22}\vec{X}_2 + L_{11}\vec{X}_1 \end{cases} \qquad [7.6]$$

L_{11} et L_{22} sont les termes diagonaux (obtenus à partir de chaque processus pur) alors que L_{12} et L_{21} sont les termes croisés (appelés *coefficients de couplage*) dus au couplage. Parmi les phénomènes couplés, on peut citer la thermodiffusion (diffusion de masse provoquée par des gradients

thermiques) et, dans ce chapitre, nous étudierons les effets thermoélectriques.

7.1.2 Effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques résultent du couplage d'un gradient de température et d'une différence de potentiel électrique. Plutôt que de prendre le gradient de température, il vaut mieux prendre le gradient de l'inverse de la température et on définit les flux de chaleur $\vec{J}_q$ et de charges électriques, $\vec{J}_n$:

$$\begin{cases} \vec{J}_q = L_{11}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{L_{12}}{T}\vec{\nabla}(-eV) \quad \text{(a)} \\ \vec{J}_n = L_{21}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{L_{22}}{T}\vec{\nabla}(-eV) \quad \text{(b)} \end{cases} \qquad [7.7]$$

On peut montrer que, dans ce cas, le flux d'énergie interne $\vec{J}_U$ est la somme d'un flux de chaleur et d'un flux électrique :

$$\vec{J}_U = \vec{J}_q + eV\vec{J}_n \qquad [7.8]$$

Les équations [7.7] peuvent être appliquées dans différents cas.

■ En circuit électrique ouvert (absence de courant électrique)

Pour $\vec{J}_n = 0$, la relation [7.7b] conduit à :

$$\begin{cases} \vec{J}_n = 0 \Rightarrow \vec{\nabla}(-eV) = -T\frac{L_{12}}{L_{22}}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \\ \vec{J}_q = \frac{1}{T^2}\left(L_{11} - \frac{L_{21}L_{12}}{L_{22}}\right)\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \end{cases} \qquad [7.9]$$

Mais d'après la loi de Fourier, $\vec{J}_q = -\lambda\vec{\nabla}T$, soit :

$$\lambda = \frac{1}{T^2}\left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}}\right) \qquad [7.10]$$

En l'absence de courant électrique, une manipulation de [7.9] donne :

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = -\frac{L_{12}}{eL_{22}T} = -\varepsilon(T) \qquad [7.11]$$

Le coefficient de Seebeck $\varepsilon(T)$ est une caractéristique des matériaux que l'on peut obtenir dans des tables.

■ Système isotherme, coefficient Peltier

En l'absence de gradient thermique, l'équation [7.7b] s'écrit :

$$\vec{J}_n = \tfrac{L_{22}}{T}\vec{\nabla}(-eV) \qquad [7.12]$$

Mais d'après la loi d'Ohm, $e\vec{J}_n = -\sigma\vec{\nabla}V$, on obtient pour la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{e^2 L_{22}}{T} \qquad [7.13]$$

En l'absence de gradient de température, la combinaison de [7.7a et 7.7b] donne :

$$\frac{\left|\vec{J}_q\right|}{\left|e\vec{J}_n\right|} = \frac{L_{12}}{eL_{22}} = \pi(T) = T\varepsilon(T) \qquad [7.14]$$

où $\pi(T)$ est le coefficient Peltier qui est proportionnel au coefficient de Seebeck et dépend également des matériaux.

7.1.3 Applications de l'effet thermoélectrique

Les équations [7.7a et b] peuvent se réécrire en fonction de λ, σ et ε :

$$\begin{cases} \vec{J}_q = -(\lambda + \sigma T\varepsilon^2)\vec{\nabla}T - \sigma T\varepsilon\vec{\nabla}V & \text{(a)} \\ e\vec{J}_n = -\varepsilon\sigma\vec{\nabla}T - \sigma\vec{\nabla}V & \text{(b)} \end{cases} \qquad [7.15]$$

Éliminer $\vec{\nabla}V$ conduit à :

$$\vec{J}_q = -\lambda\vec{\nabla}T + T\varepsilon \quad e\vec{J}_n \qquad [7.16]$$

Nous allons considérer deux applications de l'effet Peltier : d'abord le thermocouple puis le module Peltier.

■ Thermocouple

Un thermocouple est un circuit électrique ouvert (courant électrique nul) constitué de deux matériaux. Si les deux matériaux ont des coefficients de Seebeck différents (ε_A et ε_B) et si les matériaux sont montés comme indiqué sur la figure 7.1, appliquer la relation [7.15b] à chaque portion de circuit donne :

$$\varepsilon\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x} \Rightarrow \varepsilon\Delta T = -\Delta V \qquad [7.17]$$

$$V_1 - V_0 = -\varepsilon_A(T_1 - T_0),\ V_2 - V_1 = -\varepsilon_B(T_2 - T_1),\ V_3 - V_2 = -\varepsilon_A(T_3 - T_2) [7.18]$$

Si $T_3 = T_0$, par addition des relations [7.18], on obtient :

$$V_3 - V_0 = -(\varepsilon_A - \varepsilon_B)(T_1 - T_2) = -\varepsilon_{AB}(T_1 - T_2) \quad \text{avec} \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A - \varepsilon_B) \quad [7.19]$$

A	B	A

0 ε_A 1 ε_B 2 ε_A 3

T_0 T_1 T_2 T_3

Figure 7.1 – Montage en série de matériaux dont les coefficients de Seebeck sont respectivement ε_A et ε_B.

Si les coefficients de Seebeck des deux matériaux sont suffisamment différents, la différence de potentiel mesurée (ddp) entre les extrémités est proportionnelle à la différence de température entre les deux jonctions. Cette ddp est indépendante de la température T_0 mais il est essentiel que

$T_0 = T_3$. Ce phénomène est utilisé pour mesurer la température à l'aide d'un thermocouple (Figure 7.2). La ddp est mesurée sur un bornier qui doit être à température uniforme. Si la température T_1 est une température de référence, la mesure de la ddp donne directement la température T_2.

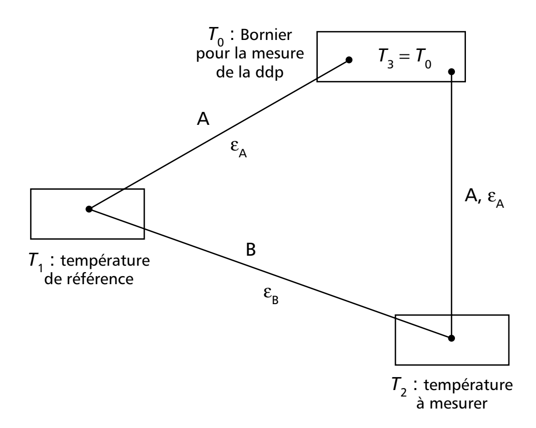


Figure 7.2 – Application de l'effet Seebeck au thermocouple.

Les métaux conduisent à de faibles valeurs de ε ($\varepsilon \sim 50\ \mu V/°C$) alors que les semi-conducteurs peuvent conduire à des valeurs plus élevées de ε (ε de l'ordre de quelques centaines de $\mu V/°C$). Les semi-conducteurs de type *n* conduisent à des coefficients de Seebeck négatifs alors que les semi-conducteurs de type *p* conduisent à des coefficients de Seebeck positifs.

Exemple

Si $\varepsilon_{AB} = 40\ \mu V/°C$, $\Delta T = 0{,}1$ °C conduit à une ddp de 4 µV alors qu'une différence de température ΔT de 100 °C conduit à une ddp de 4 mV. La précision de mesure de température par les thermocouples est de l'ordre de 0,5 °C (une précision de 0,1 °C peut être atteinte avec une chaîne de mesure améliorée).

Module Peltier

Dans un module Peltier, le concept de jonction constituée par un assemblage de deux conducteurs à coefficients de Seebeck différents est à nouveau utilisé. Mais, contrairement au cas du thermocouple, les deux conducteurs de la jonction sont, cette fois, parcourus par un courant électrique (Figure 7.3). Appliquant la relation [7.15] pour les deux constituants de la jonction à la température uniforme T, on obtient :

$$e\vec{J}_n = -\sigma\vec{\nabla}V \qquad \vec{J}_{q_A} = T\varepsilon_A e\vec{J}_n \qquad \vec{J}_{q_B} = T\varepsilon_B e\vec{J}_n \tag{7.20}$$

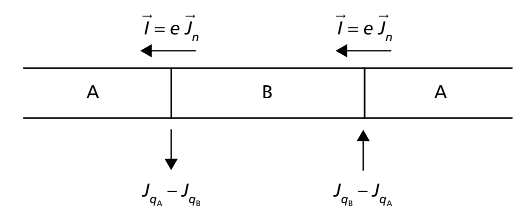


Figure 7.3 – Montage de conducteurs en série dans un module Peltier.

Dans les relations [7.20], le courant électrique qui parcourt les deux conducteurs est le même alors que les flux de chaleur diffèrent si $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$. Ceci signifie que le flux de chaleur qui passe du conducteur A au conducteur B au niveau de la jonction n'est pas le même, la jonction a donc produit un flux de chaleur complémentaire :

$$\vec{J}_{q_B} - \vec{J}_{q_A} = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A)e\vec{J}_n \tag{7.21}$$

Ce flux de chaleur complémentaire correspond à l'effet Peltier. Son signe dépend du signe de $(\varepsilon_B - \varepsilon_A)$ et de celui de $\vec{J}_n$.

Un module Peltier (Figure 7.4) comprend deux « bras » constitués, l'un d'un semi-conducteur *p* et l'autre d'un semi-conducteur *n*.

La jonction entre les deux semi-conducteurs est assurée par une plaque conductrice à effet Seebeck négligeable (cuivre). Le circuit électrique est

fermé comme indiqué sur la figure 7.4. Les plaques de cuivre correspondent aux jonctions où va s'effectuer le transfert de chaleur avec l'extérieur.

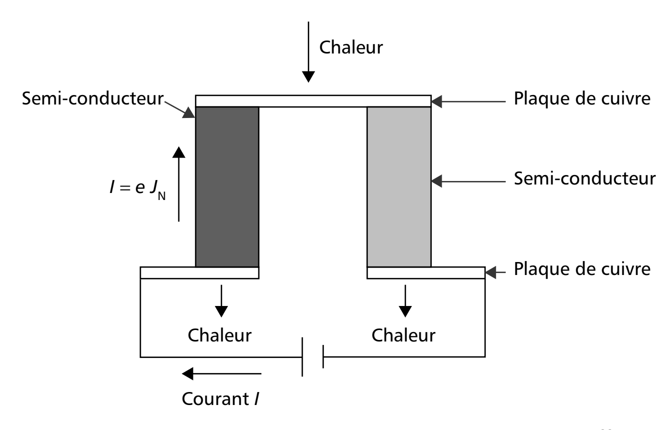


Figure 7.4 – Module Peltier comprenant deux semi-conducteurs différents et un métal.

Sur la figure 7.4, le courant électrique part de la pile et traverse la première jonction constituée entre une plaque de cuivre et le premier bras semi-conducteur. Compte tenu de [7.21], si le semi-conducteur a été bien choisi, de la chaleur est cédée à l'environnement. Parvenant à la seconde plaque de cuivre, le transfert de chaleur est inversé car la jonction est inverse à la première : on y a donc une production de froid. Parvenant à la jonction avec le second semi-conducteur dont les propriétés sont opposées à celles du premier semi-conducteur, on a à nouveau une jonction qui absorbe de la chaleur de l'environnement et produit donc du froid. À la troisième jonction à la sortie de ce second bras, cette fois de la chaleur sera cédée à l'environnement. Grâce à cette configuration, avec quatre jonctions parcourues par un même courant et disposant de deux semi-conducteurs dont les coefficients de Seebeck ont des signes opposés, il est possible de créer facilement un point froid et un point chaud et de créer ainsi un système de production du froid.

La relation [7.21] peut s'écrire :

$$\dot{q} = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A)I = T\varepsilon_{BA}I \quad [7.22]$$

$$\dot{Q} = T\varepsilon_{BA}IS \quad [7.23]$$

où $\dot{q}$ et I sont la puissance thermique par unité de surface et l'intensité du courant électrique. Pour une section S de jonction, on obtient la relation [7.23] qui est l'équation de base pour les modules Peltier.

Les semi-conducteurs n'étant pas de bons conducteurs électriques, il y a dissipation d'énergie par effet Joule dans chacun des bras semi-conducteur. De plus, les températures des points chaud et froid étant différentes, il y a transfert de chaleur par conduction entre le point chaud et le point froid. Le bilan énergétique d'un module Peltier doit tenir compte de ces effets en particulier pour le dimensionnement (section et longueur des bras des modules).

À l'heure actuelle, des modules Peltier sont utilisés pour la production de froid aux alentours de 0 °C. Il est possible d'obtenir des températures plus basses en utilisant des modules en cascade.

Un module Peltier de 62 mm de long, 62 mm de large et 4,5 mm de hauteur peut fournir, à partir d'un courant de 14 A, 120 W de froid à 0 °C si la température de source chaude est à 25 °C. Ce module consommera 225 W de puissance électrique et rejettera 300 W à la source chaude. La différence maximale de température de ce module est de 70 °C, c'est-à-dire qu'il peut atteindre – 45 °C à puissance nulle.

7.2 Thermodynamique en temps fini

Jusqu'à présent, dans les cycles étudiés, l'influence de la puissance sur les performances n'a pas été introduite, or il est bien connu que les performances d'une installation dépendent de sa puissance. La *thermodynamique en temps fini* (TTF) permet d'aborder ces problèmes. Une façon simple d'introduire la TTF est de considérer des cycles endoréversibles, c'est-à-dire des cycles pour lesquels les seules irréversibilités sont celles existant aux couplages avec les sources extérieures de chaleur. Ce concept sera présenté dans trois cas, les cycles moteurs et dans deux

types de cycles inverses de réfrigération, les cycles dithermes et les cycles trithermes.

7.2.1 Cycles moteurs dithermes endoréversibles

Considérons un cycle moteur ditherme réversible. D'après le théorème de Carnot, ce cycle a le rendement de Carnot correspondant à ses températures de fonctionnement ; nous allons donc supposer que c'est un cycle de Carnot. Ce cycle est maintenant couplé à deux sources extérieures de chaleur. À puissance nulle, le cycle réversible a le rendement de Carnot correspondant aux températures de sources extérieures de chaleur. Mais à puissance finie, les températures des sources extérieures ne sont plus égales aux températures de fonctionnement et on a :

$$\dot{Q}_{\text{s.c.}} = (HS)_{\text{s.c.}}(T_{\text{s.c.}} - T_{\text{u.c.}}) \text{ et } \dot{Q}_{\text{s.f.}} = (HS)_{\text{s.f.}}(T_{\text{s.f.}} - T_{\text{u.f.}}) \qquad [7.24]$$

où les HS sont les produits des coefficients d'échange par les surfaces sur chaque échangeur de chaleur et les $T_{\text{s.c.}}$ et $T_{\text{s.f.}}$ sont les températures des sources extérieures de chaleur alors que les $T_{\text{u.c.}}$ et $T_{\text{u.f.}}$ sont les températures internes de fonctionnement du cycle (Figure 7.5).

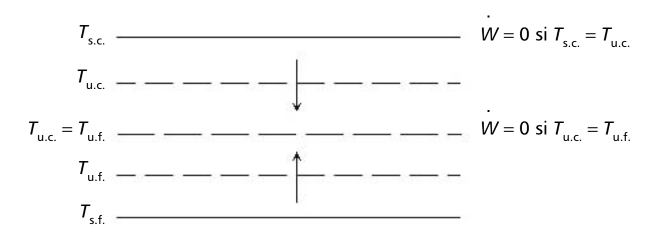


Figure 7.5 – Schéma indiquant les positions respectives des températures de sources et internes ainsi que les cas de puissance nulle pour un cycle moteur.

Le premier et le second principes pour le cycle endoréversible donnent :

$$\begin{cases} \dot{W} + \dot{Q}_{\text{s.c.}} + Q_{\text{s.f.}} = 0 \\ \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.c.}}}{T_{\text{u.c.}}} + \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{T_{\text{u.f.}}} = 0 \end{cases}$$

d'où :

$$-\dot{W} = \dot{Q}_{\text{s.c.}} + \dot{Q}_{\text{s.f.}} = \left(1 - \frac{T_{\text{u.f.}}}{T_{\text{u.c.}}}\right)\dot{Q}_{\text{s.c.}} \qquad [7.25]$$

En revanche, vis-à-vis des sources extérieures, l'inégalité de Clausius donne :

$$\frac{\dot{Q}_{\text{s.c.}}}{T_{\text{s.c.}}} + \frac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.f.}}} \leq 0 \qquad [7.26]$$

Le rendement de ce cycle est bien le rendement de Carnot mais correspondant aux températures de fonctionnement :

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{u.f.}}}{T_{\text{u.c.}}} \qquad [7.27]$$

et, pour des températures externes et des HS fixés, ce rendement dépend de la puissance. La puissance motrice est nulle si $T_{\text{s.c.}} = T_{\text{u.c.}}$ et $T_{\text{s.f.}} = T_{\text{u.f.}}$. Lorsque la puissance à la source chaude augmente, $T_{\text{u.c.}}$ décroît et $T_{\text{u.f.}}$ augmente et la puissance motrice augmente mais lorsque $T_{\text{u.c.}} = T_{\text{u.f.}}$, la puissance motrice est à nouveau nulle. La puissance motrice étant nulle à puissance de source chaude nulle et à puissance de source chaude non nulle, cela entraîne qu'il existe une valeur de la puissance de source chaude pour laquelle la puissance motrice est maximale. On peut montrer que, pour cette puissance optimale, le rendement du cycle endoréversible est égal à :

$$\eta_{\dot{W}_{\text{opt}}} = 1 - \sqrt{\frac{T_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.c.}}}} \qquad [7.28]$$

Ce résultat implique que pour un cycle endoréversible, le rendement est compris entre $1 - \frac{T_{\text{s.f.}}}{T_{\text{s.c.}}}$, le rendement de Carnot correspondant aux températures de sources extérieures, obtenu à puissance nulle, et

$1-\sqrt{\dfrac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}}}$, le rendement correspondant à la puissance optimale. Pour une température de source froide de 310 K, les rendements à puissance nulle (rendement de Carnot) et à puissance maximale sont donnés dans le tableau 7.1 en fonction de la température de la source chaude.

Tableau 7.1 – Rendements à puissance nulle (rendement de Carnot) et à puissance maximale en fonction de la température de la source chaude.

Cas	**Rendement/ température**	$T_{s.c.}$ **= 1 200 K**	$T_{s.c.}$ **= 1 400 K**	$T_{s.c.}$ **= 1 600 K**	$T_{s.c.}$ **= 600 K**
Puissance nulle	$1-\dfrac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}}$	0,74	0,78	0,80	0,48
Puissance maximale	$1-\sqrt{\dfrac{T_{s.f.}}{T_{s.c.}}}$	0,49	0,53	0,56	0,28

Pour une unité dimensionnée de telle sorte que son régime nominal corresponde à une puissance motrice inférieure à la puissance optimale, à charge partielle, son rendement augmentera mais, à surcharge, son rendement diminuera jusqu'à la puissance optimale. Il ne faudra pas dépasser ce point de puissance optimale.

La lecture du tableau 7.1 permet de réaliser la difficulté à augmenter de façon conséquente le rendement à puissance non nulle des centrales électriques au-delà de 0,5. Pour des centrales de forte puissance, obtenir des rendements approchant 0,6 est un réel défi thermodynamique avant d'être un défi technologique.

Il est important de noter que dans ce défi, les centrales nucléaires à eau pressurisée (EPR) sont mal loties dans la mesure où leur température de fonctionnement est inférieure à 300 °C, ce qui limite leur rendement réel à environ 0,35.

7.2.2 Cycles inverses endoréversibles

■ Cycles inverses dithermes endoréversibles

Appliquons exactement le même raisonnement à un cycle inverse ditherme et réversible. Comme précédemment, on aura :

$$\dot{Q}_{\text{s.c.}} = (HS)_{\text{s.c.}}(T_{\text{s.c.}} - T_{\text{u.c.}}) \text{ et } \dot{Q}_{\text{s.f.}} = (HS)_{\text{s.f.}}(T_{\text{s.f.}} - T_{\text{u.f.}}) \qquad [7.29]$$

où les HS et les températures ont les mêmes définitions. La relation de Clausius pour un cycle réversible est encore valable et conduit à :

$$\begin{cases} \dot{W} + \dot{Q}_{\text{s.c.}} + Q_{\text{s.f.}} = 0 \\ \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.c.}}}{T_{\text{u.c.}}} + \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{T_{\text{u.f.}}} = 0 \end{cases}$$

d'où :

$$\dot{Q}_{\text{s.f.}} = \frac{T_{\text{u.f.}}}{T_{\text{u.c.}} - T_{\text{u.f.}}}\dot{W} \qquad [7.30]$$

L'efficacité de ce cycle est bien le COP de Carnot mais correspondant aux températures de fonctionnement :

$$COP = \frac{T_{\text{u.f.}}}{T_{\text{u.c.}} - T_{\text{u.f.}}} \qquad [7.31]$$

et cette efficacité dépend de la puissance. La puissance frigorifique est nulle si $T_{\text{s.f.}} = T_{\text{u.f.}}$ (Figure 7.6) mais maintenant, si la puissance frigorifique augmente, $T_{\text{u.f.}}$ et le COP décroissent. En effet le COP s'exprime en fonction de la puissance frigorifique sous la forme suivante :

$$COP = \frac{T_{\text{s.f.}} - \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{HS}}{T_{\text{s.c.}} - T_{\text{s.f.}} + \dfrac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{HS}} \qquad [7.32]$$

où le coefficient global d'échange HS est donné par :

$$\frac{1}{HS} = \frac{1}{(HS)_{\text{s.f.}}} + \frac{1}{(HS)_{\text{s.c.}}} \quad [7.33]$$

Le COP est une fonction décroissante monotone de la puissance frigorifique (Figure 7.7) qui s'annule pour $\dot{Q}_{\text{s.f.}} = HS \cdot T_{\text{s.f.}}$. La formule [7.32] combinée aux relations [7.24] et [7.33] permet de déterminer l'allocation optimale (sous une contrainte donnée, par exemple à surface totale constante) de surface d'échange aux deux sources pour une puissance frigorifique donnée.

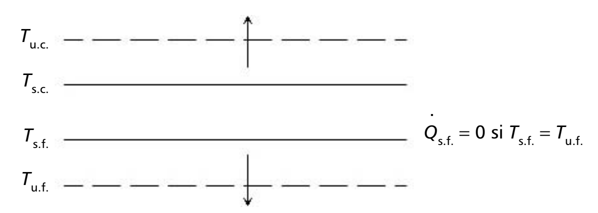


Figure 7.6 – Schéma indiquant les positions respectives des températures de sources et internes pour un cycle inverse.

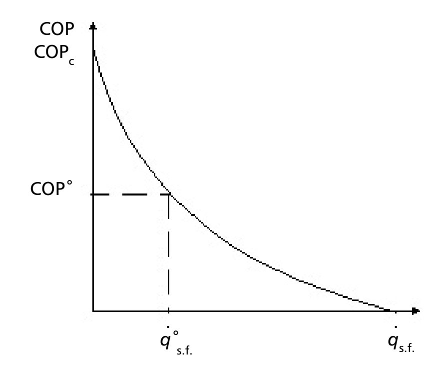


Figure 7.7 – Évolution du COP en fonction de la puissance frigorifique.

Exemple

Prenons $T_{s.f.} = -10$ °C = 263 K et $T_{s.c.} = 40$ °C = 313 K et supposons $(HS)_{s.c}$ = $(HS)_{s.f.}$:

$$\text{COP}_c = 263/50 = 5{,}26$$

Si $HS = 1$ kW.K^{-1}, soit $(HS)_{s.c.} = (HS)_{s.f.} = 2$ kW.K^{-1} et $\dot{Q}_{s.f.}^{max} = 526$ kW

Si $\dot{Q}_{s.f.} = 10$ kW , $\dfrac{\dot{Q}_{s.f.}}{HS} = 10$ K et on en déduit :

$$T_{s.f.} - T_{u.f.} = \frac{10 \text{ kW}}{2 \text{ kW} \cdot \text{K}^{-1}} = 5 \text{ K} \quad \text{et} \quad COP = \frac{263 - 10}{50 + 10} = 4{,}22$$

soit : $\dfrac{COP}{COP_c} = \dfrac{4{,}22}{5{,}26} = 0{,}8$

Si $\dot{Q}_{s.f.} = 20$ kW, $\dfrac{\dot{Q}_{s.f.}}{HS} = 20$ K et on obtient :

$$T_{s.f.} - T_{u.f.} = \frac{20 \text{ kW}}{2 \text{ kW} \cdot \text{K}^{-1}} = 10 \text{ K} \quad \text{et} \quad COP = \frac{263 - 20}{50 + 20} = 3{,}47$$

soit : $\dfrac{COP}{COP_c} = \dfrac{3{,}47}{5{,}26} = 0{,}66$

L'état de l'art des frigoristes conduisant à des pincements faibles revient à travailler à des puissances relatives $\dfrac{\dot{Q}_{s.f.}}{\dot{Q}_{s.f.}^{max}}$ très faibles (de l'ordre de quelques pour cent).

Contrairement au cas du cycle moteur, il n'existe pas de maximum pour le COP en fonction de la puissance, cela tient au comportement différent illustré sur les figures 7.5 et 7.6 : dans le cas du cycle moteur, les températures internes se rapprochent l'une de l'autre lorsque la puissance augmente, la limite de puissance correspond au cas où les deux températures se rejoignent mais dans le cas du cycle inverse, ce phénomène ne peut pas se produire car les températures s'éloignent l'une de l'autre.

Cycles inverses trithermes endoréversibles

Un cycle tritherme (cycle à absorption) fonctionnant à trois températures ($T_{s.c.}$, T_{int} et $T_{s.f.}$) peut être considéré comme le couplage (Figure 7.8) d'un cycle moteur ditherme fonctionnant entre $T_{s.c.}$ et T_{int} et d'un cycle inverse également ditherme mais fonctionnant entre T_{int} et $T_{s.f.}$. Compte tenu des résultats précédents, le COP du cycle tritherme à puissance nulle sera le COP de Carnot du cycle tritherme soit :

$$COP_c^{3T} = \left(1 - \frac{T_{int}}{T_{s.c.}}\right)\frac{T_{s.f.}}{T_{int} - T_{s.f.}} \qquad [7.34]$$

mais le COP correspondant à la puissance maximale sera égal à :

$$COP_{\dot{Q}_{max}}^{3T} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_{int}}{T_{s.c.}}}\right)\frac{T_{s.f.} - \dfrac{\dot{Q}_{s.f.}}{HS}}{T_{int} - T_{s.f.} + \dfrac{\dot{Q}_{s.f.}}{HS}} \qquad [7.35]$$

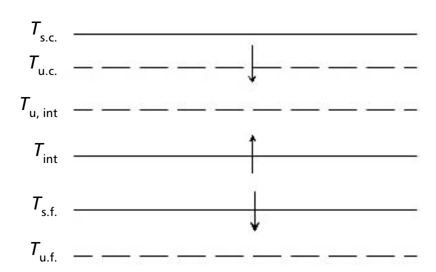


Figure 7.8 – Schéma indiquant les positions respectives des températures de sources et internes pour un cycle tritherme de production du froid.

Pour un cycle tritherme fonctionnant aux températures internes de 2 °C pour l'évaporation, 150 °C pour la source chaude et 30 °C pour la source intermédiaire, on obtient :

$$COP_c^{3T} = 2{,}79 \text{ et } COP_{\dot{Q}_{\max}}^{3T} = 1{,}26 \text{ pour } \frac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{HS} = 5 \text{ K}$$

$$\text{et } COP_{\dot{Q}_{\max}}^{3T} = 1{,}07 \text{ pour } \frac{\dot{Q}_{\text{s.f.}}}{HS} = 10 \text{ K}$$

On en conclut que le COP d'un tel cycle sera au maximum de 2,79 à puissance nulle et qu'à la puissance maximale compatible avec la partie haute température du cycle, le COP sera inférieur à 1,26 ou 1,07 suivant la puissance.

Dans la réalité, un cycle à absorption à double effet ayant des températures internes de fonctionnement citées plus haut (2 °C, 30 °C et 150 °C) a un COP compris entre 1 et 1,2.

8 • ENVIRONNEMENT ET DÉVELOPPEMENT DURABLE

Dans les chapitres précédents, l'étude des bilans de matière et d'énergie dans des systèmes fermés ou ouverts a permis de calculer l'efficacité énergétique des systèmes thermodynamiques. L'analyse présentée a été centrée sur l'étude des systèmes de conversion entre chaleur et énergie mécanique ou entre différentes formes de chaleur (chaleur-froid notamment), cette analyse pourrait être étendue aux autres formes de conversion (thermochimie, photosynthèse, etc.). De cette façon, il est possible de disposer d'outils permettant d'évaluer et de comparer les performances de différents procédés sur le plan énergétique. Ces analyses énergétiques, conjuguées à des analyses économiques, permettent de sélectionner des solutions correspondant à un optimum technico-économique lorsqu'une fonction objectif a été bien définie. Néanmoins, les préoccupations récentes sur l'environnement planétaire imposent d'autres contraintes qui imposent d'effectuer des bilans environnementaux des procédés afin d'évaluer leur impact environnemental. La démarche utilisée est à nouveau fondée sur l'étude des bilans de matière et d'énergie mais en y ajoutant les bilans environnementaux. Dans ces conditions, les contraintes sont non seulement l'efficacité technico-économique mais également l'impact environnemental. Compte tenu de cette nouvelle contrainte, la solution optimale peut être différente de celle obtenue sur une base purement technico-économique suivant la force des contraintes environnementales. De nouveaux outils doivent donc être conçus afin de pouvoir définir les nouvelles solutions optimales.

Une démarche introduite depuis quelques dizaines d'années est l'analyse du cycle de vie (ACV) qui consiste à considérer l'impact environnemental d'un procédé en comptabilisant toutes ses contributions depuis sa conception jusqu'à sa destruction (démantèlement des équipements) en passant par la période opérationnelle de production.

8.1 L'effet de serre et sa quantification

Dans ce paragraphe, l'attention sera portée exclusivement aux émissions pendant la durée de vie de l'équipement considéré. Ces émissions sont dues d'une part aux émissions directes liées aux rejets de matière dans l'environnement et aux émissions indirectes dues à la consommation d'énergie.

8.1.1 L'effet de serre

■ Effet de serre et énergie de la planète

La Terre est un système thermodynamique fermé qui échange de l'énergie avec l'extérieur : il reçoit l'énergie solaire E_s et il émet l'énergie infrarouge $-E_{\text{ir}}$. Compte tenu de ces échanges, le premier principe du système fermé s'écrit :

$$\mathrm{d}E = E_s - E_{\text{ir}} \qquad [8.1]$$

où E est l'énergie totale du système Terre. En régime permanent, $E_s = E_{\text{ir}}$ alors qu'en régime transitoire, $\mathrm{d}E \neq 0$ et deux cas peuvent se produire.
1er cas :

$$E_s - E_{\text{ir}} < 0 \Rightarrow \mathrm{d}E < 0$$

Si l'énergie solaire incidente est inférieure à l'énergie infrarouge émise, il y aura diminution de l'énergie totale du système Terre. Cette diminution de l'énergie se traduirait par un abaissement de température.
2e cas :

$$E_s - E_{\text{ir}} > 0 \Rightarrow \mathrm{d}E > 0$$

Si, au contraire, l'énergie solaire incidente est supérieure à l'énergie infrarouge émise, il y aura augmentation de l'énergie totale du système Terre. C'est apparemment ce qui se produit actuellement. Cette augmentation de l'énergie se traduit par une augmentation de température. En fait l'énergie totale est la somme de l'énergie interne et des énergies cinétique et potentielle. L'énergie potentielle n'étant pas affectée on a :

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}U + \mathrm{d}E_c$$

L'augmentation de l'énergie peut se décomposer en une augmentation de l'énergie cinétique (vents) et une augmentation de l'énergie interne. Cette augmentation de l'énergie interne peut elle-même se décomposer en plusieurs termes :

– augmentation de la chaleur sensible via l'augmentation de température de l'atmosphère et de la surface de la Terre;
– augmentation de l'énergie interne stockée par exemple sous forme de biomasse accumulée dans la biosphère ou sous toute autre forme.

L'effet de serre positif se traduit par une augmentation de l'énergie de notre planète. À une époque où la consommation d'énergie ne cesse de croître, cette constatation est positive. Néanmoins, le défi est que cette augmentation de l'énergie ne se traduise pas par des effets néfastes pour l'humanité, à savoir : augmentation non contrôlée de l'énergie cinétique (ce qui entraînerait des tornades, cyclones, tempêtes dévastateurs) et augmentation non contrôlée de l'élévation de température. Tout l'enjeu du XXIe siècle est donc la conversion de l'effet de serre en énergie utile par exemple par conversion directe grâce aux énergies renouvelables (énergies solaire et éolienne) et notamment par conversion et stockage au travers de la biomasse.

■ Effet de serre et échauffement de la planète

Assimilant le régime transitoire actuel à une succession de régimes permanents, la température d'équilibre de la Terre résulte d'un bilan énergétique entre l'énergie solaire reçue et l'énergie infrarouge émise. Appelons Φ_s le flux solaire incident reçu, hors atmosphère, en permanence par une section équatoriale de la Terre. Compte tenu de l'albédo *a*, une partie de ce rayonnement est directement réfléchie par l'atmos-

phère, seule la fraction $(1 - a)$ atteint l'atmosphère de la Terre. L'énergie reçue par la Terre, par seconde, est donc :

$$E_s = \pi R^2 (1 - a) \Phi_s \quad [8.2]$$

Par ailleurs, la Terre émet de l'énergie Φ_{ir} dans l'infrarouge, cette énergie est émise par toute la surface de la Terre et est donnée par :

$$E_{ir} = 4\pi R^2 \Phi_{ir} \quad [8.3]$$

À l'équilibre, les deux flux sont égaux et l'on obtient :

$$E_s = \pi R^2 (1 - a) \Phi_s = E_{ir} = 4\pi R^2 \Phi_{ir}$$

soit :

$$\Phi_{ir} = \frac{1 - a}{4} \Phi_s \quad [8.4]$$

Or :

$$\Phi_{ir} = \varepsilon \sigma T^4 \quad [8.5]$$

où ε est l'émissivité de la Terre et σ la constante de Planck. On en déduit :

$$T = \sqrt[4]{\frac{\frac{1 - a}{4} \Phi_s}{\varepsilon \sigma}} \quad [8.6]$$

On obtient ainsi la température d'équilibre de la Terre si l'on connaît toutes les grandeurs : Φ_s, ε et σ.

Application numérique

Sans effet de serre naturel et en prenant $\varepsilon = 1$, le flux solaire reçu par la surface extérieure de l'atmosphère est de 1 400 W/m^2 et l'albédo de la Terre est égal à 0,3 si bien que le flux solaire qui pénètre dans l'atmosphère est égal à environ : $\Phi_s \sim 1\,000$ W/m^2. Et si $\varepsilon = 1$:

$$T_0 = \sqrt[4]{\frac{\frac{1}{4} \times 1\,000}{5{,}64 \times 10^{-8}}} = 257{,}6 \text{ K} \cong -16\ °\text{C}$$

Sans effet de serre naturel, la vie sur Terre serait très problématique car la température moyenne serait seulement de –16 °C à comparer à +15 °C actuellement.

Or depuis l'ère industrielle, l'activité humaine a une influence importante sur le bilan énergétique de la Terre via la modification de l'énergie infrarouge réémise due à l'effet de serre. En effet, le rayonnement infrarouge émis par la Terre est partiellement réfléchi par l'atmosphère vers la Terre (c'est l'effet de serre) et contribue au réchauffement de la planète. Pour chiffrer cet effet, le concept de forçage radiatif F correspondant à une diminution du rayonnement infrarouge a été introduit. La diminution de l'énergie infrarouge émise se traduit par un forçage radiatif F, ce qui modifie l'égalité des bilans énergétiques comme suit :

$$E_{ir} = 4\pi R^2(\Phi_{ir} - F) \qquad \pi R^2(1-a)\Phi_s = 4\pi R^2(\Phi_{ir} - F) \qquad [8.7]$$

Compte tenu de la définition de Φ_{ir}, et introduisant $\Phi = (1-a)\Phi_s + 4F$, on obtient :

$$\Phi = (1-a)\Phi_s + 4F = 4\varepsilon\sigma T^4 \Rightarrow \Phi = 4\varepsilon\sigma T^4 \qquad [8.8]$$

Différentiant la relation [8.8] et tenant compte du fait que $d\Phi = 4F$, on obtient, au premier ordre, la variation de température due au forçage :

$$\frac{d\Phi}{\Phi} = 4\frac{dT}{T} \qquad \frac{4F}{(1-a)\ \Phi_s} = 4\frac{dT}{T_0} \Rightarrow dT = \frac{F}{(1-a)\ \Phi_s}T_0$$

Application numérique

Calculons la variation de température avec forçage radiatif dû à l'activité humaine. Si $F = 2{,}34\ \text{W/m}^2$, ce qui correspond à la valeur supposée du forçage radiatif total entre 1750 et 2000 :

$$dT_{total} = \frac{F}{(1-a)\ \Phi_s}T_0 = \frac{2{,}34}{1\,000} \times 288 = 0{,}67 \text{ K}$$

> En fait l'élévation de température estimée sur cette période est de l'ordre de 0,7 K.

Si, à cause de l'effet de serre, le forçage radiatif est augmenté, cela entraîne une augmentation de la température qui est proportionnelle à l'augmentation du forçage.

Le forçage radiatif est une mesure de l'excès d'énergie mobilisable grâce à l'effet de serre. C'est ainsi que l'énergie solaire annuelle reçue sur l'ensemble du territoire français étant de 700 000 TWh, l'excès d'énergie, dû à l'effet de serre reçu actuellement, est de l'ordre de 1 638 TWh alors que la consommation d'énergie en France est de l'ordre de 3 000 TWh. Le gisement d'énergie dû à l'effet de serre est du même ordre de grandeur que la consommation d'énergie. Le doublement du forçage radiatif (plus que vraisemblable d'ici une trentaine d'années) conduirait à l'équilibre entre la consommation d'énergie et l'excès d'énergie dû à l'effet de serre.

8.1.2 Classification des émissions

■ Émissions directes

De façon générale, un équipement est un système qui échange de la matière et de l'énergie avec l'environnement. Au niveau des échanges de matière, l'utilisateur connaît les flux de matière entrant dans le système et la réglementation impose de maîtriser les flux de sortie notamment en effectuant des analyses des effluents. Il est donc possible de dresser un tableau précis des différentes émissions dans l'environnement (que ce soit sous forme de déchets solides ou d'effluents liquides ou gazeux). Pour être rigoureuse, la démarche doit être globalisée au centre de production sans oublier les fuites des équipements (c'est un cas particulièrement important lorsque des substances à fort impact environnemental sont utilisées comme les composés halogénés dans le cas des systèmes frigorifiques). La difficulté pour évaluer ces émissions réside dans la collecte d'informations qui impose de tenir à jour tous les flux entrants et de connaître les flux sortants, ce qui peut exiger d'avoir recours à des méthodes d'analyse sophistiquées (généralement effectuées par des services extérieurs compétents). Ayant collecté ces informations et connais-

sant l'impact environnemental de chaque espèce émise, il est alors possible de faire la somme de tous les impacts normés comme nous allons le voir plus loin.

Émissions indirectes

Les émissions indirectes sont liées à la consommation d'énergie et leur évaluation est plus délicate. En effet autant il est facile de comptabiliser la quantité d'énergie consommée provenant de réseaux par l'utilisation de compteurs, autant il est difficile de connaître exactement les émissions associées à ces consommations d'énergie. Dans ce cas, des ratios résultant de moyennes liées aux réseaux (moyennes nationales ou autres) sont utilisés.

8.1.3 Normalisation des émissions associées à l'effet de serre

Parmi les types d'émissions qui ont retenu une attention particulière ces dernières années, nous en citerons trois :
– les émissions de substances appauvrissant la couche d'ozone;
– les polluants affectant la qualité de l'air, du sous-sol ou de l'eau;
– les émissions entraînant un renforcement de l'effet de serre.

Toutes ces émissions jouent un rôle important, et une analyse environnementale impose de les prendre toutes en considération. Cependant, à titre d'illustration, nous nous pencherons tout particulièrement sur les émissions qui entraînent un renforcement de l'effet de serre car, dans les procédés énergétiques, elles jouent un rôle primordial.

GWP, tCeq et TEWI

Afin de caractériser l'impact sur l'échauffement planétaire d'une substance, le GWP (*Global Warming Potential*) a été introduit. La substance prise comme référence est le dioxyde de carbone. L'impact d'une substance dépend de la durée de prise en considération car, dans l'atmosphère, des substances ont des temps de vie différents. La référence la plus couramment utilisée est le GWP_{100} qui correspond à cent ans. Par exemple, le méthane a un GWP de 23 et les fluides frigorigènes R-134a et R-23 ont

des GWP de respectivement 1 300 et 12 300 (Tableau 8.1). Cela signifie que 1 kg de méthane a un impact équivalent à celui de 23 kg de CO_2 alors que 1 kg de R-134a ou de R-23 équivalent respectivement à 1 300 ou 12 300 kg de CO_2. Vis-à-vis de l'effet de serre, les émissions étant normées par rapport au CO_2, il est courant de sommer les émissions par rapport à des masses équivalentes de CO_2. De plus, les émissions sont souvent comptabilisées en tonnes équivalentes de carbone (tCeq) sachant que 1 tCeq correspond à 3,66 tCO_2eq.

Tableau 8.1 – GWP_{100}, concentration (avant 1750 et actuellement), durée de vie et forçage radiatif des principaux gaz à effet de serre.

Gaz	Concentration en 1750 (ppm)	Concentration actuelle (ppm)	GWP_{100}	Durée de vie (ans)	Forçage radiatif (W/m^2)
Dioxyde de carbone (CO_2)	280	370	1	variable	1,46
Méthane (CH_4)	0,7	1,8	23	12	0,48
Peroxyde d'azote (N_2O)	0,27	0,315	296	114	0,15
R-11	0	$0{,}25 \times 10^{-3}$	4 000	45	0,34 pour tous les composés halogénés

Tableau 8.1 *(Suite)* – GWP_{100}, concentration (avant 1750 et actuellement), durée de vie et forçage radiatif des principaux gaz à effet de serre.

Gaz	Concentration en 1750 (ppm)	Concentration actuelle (ppm)	GWP_{100}	Durée de vie (ans)	Forçage radiatif (W/m^2)
R-12	0	$0,55 \times 10^{-3}$	8 500	100	0,34 pour tous les composés halogénés
R-22	0	$0,15 \times 10^{-3}$	1 700	12	
Hexafluorure de soufre (SF_6)	0	$0,05 \times 10^{-3}$	22 200	3 200	
R-134a	0	n.d.	1 300	n.d.	
R-32	0	n.d.	650	n.d.	
R-23	0	n.d.	12 100	n.d.	
R-13	0	n.d.	11 700	n.d.	
R-152a	0	n.d.	140	n.d.	
R-404A	0	n.d.	3 800	n.d.	
R-410A	0	n.d.	1 900	n.d.	
R-407C	0	n.d.	1 600	n.d.	

Un autre indicateur couramment utilisé pour les systèmes frigorifiques est le TEWI (*Total Equivalent Warming Impact*) qui comptabilise les émissions directes dues aux fuites de fluide frigorigène et les émissions indirectes dues à la consommation énergétique :

$$TEWI = \underbrace{GWP_{100}\left[M(1-x) + M \cdot f \cdot N\right]}_{\text{Effet direct}} + \underbrace{E \cdot A \cdot N}_{\text{Effet indirect}} \qquad [8.9]$$

où :

– GWP_{100} représente la valeur du GWP_{100} pour le fluide considéré;
– M est la masse de fluide frigorigène en kg;
– x est la fraction de fluide récupérée en fin de vie de l'équipement (= 1 d'après la réglementation);
– f est le taux de fuite annuel de l'équipement;
– N est le temps d'utilisation en années;
– E est la consommation annuelle d'énergie de l'équipement en kWh;
– A est la quantité, en kg, de CO_2 émise pour produire 1 kWh de l'énergie utilisée.

Le TEWI est donné en kg de CO_2 pour la durée de vie de l'équipement. Le coefficient A dépend de l'énergie utilisée ainsi que du pays.

Disposant de ces indicateurs, il est alors possible de comparer l'impact environnemental de différentes filières énergétiques en évaluant leurs émissions en termes de tCO_2eq ou de tCeq.

■ kgCO_2eq/kWh

Un autre indicateur important est celui donnant l'impact environnemental de l'énergie utilisée. Cet indicateur est difficile à obtenir de façon précise car il dépend bien entendu de l'énergie utilisée. Prenons par exemple un combustible fossile, le gaz naturel (GN). La combustion du GN est bien connue de même que son PCI (PCI = 40 193 kJ/kg, voir chapitre 6). Il est donc facile de connaître exactement la quantité de CO_2 émise par kWh en utilisant l'équation de la combustion et le PCI, on trouve ainsi : $A = 0{,}200$. Une autre approche plus rigoureuse consiste à effectuer l'ACV pour le gaz naturel. Dans ce cas, il faudra tenir compte des contributions dues à l'extraction et au transport et on obtiendra une valeur plus élevée pour le coefficient A; cette valeur dépendra du gise-

ment et du lieu d'utilisation. Dans l'analyse développée ici, la valeur de *A* correspondra simplement au PCI.

En ce qui concerne l'énergie électrique, l'analyse est encore plus complexe car l'électricité produite résulte d'un mix de différentes énergies : hydraulique, thermique traditionnelle, nucléaire, renouvelable. En toute rigueur, il faudrait effectuer une ACV pour chacune des contributions et ensuite moyenner. Néanmoins, cela ne donnerait pas l'information en fonction du moment d'utilisation : le mix utilisé pendant les pics de consommation électrique est différent du mix utilisé pendant les heures creuses. Pour l'instant, il est encore prématuré de s'aventurer dans ces directions. Nous nous contenterons dans la suite d'utiliser des valeurs moyennes annuelles par pays. Ces valeurs moyennes résultent du bilan de production seulement et n'intègrent pas l'ACV. Quelques valeurs de ce coefficient *A* sont présentées dans le tableau 8.2.

Tableau 8.2 – Valeurs de moyennes nationales pour les émissions de CO_2 par kWh électrique pour différents pays (source : AIE).

Pays	$kgCO_2/kWh_{él}$	Pays	$kgCO_2/kWh_{él}$
Suède	0,04	Royaume-Uni	0,64
France	0,09	Pays-Bas	0,64
Autriche	0,20	Portugal	0,64
Finlande	0,24	Allemagne	0,60
Belgique	0,29	Italie	0,59
Espagne	0,48	Grèce	0,98
Irlande	0,70	Luxembourg	1,08
Danemark	0,84	Moyenne Europe des 15	0,46

8.2 Impact environnemental de quelques procédés énergétiques

La démarche suivie dans ce paragraphe va consister à comparer, pour une application donnée, différentes filières et à évaluer leurs performances ainsi que leur impact environnemental. Pour évaluer cet impact environnemental, les émissions seront ramenées à des tCO_2eq correspondant à l'utilisation de l'équipement pendant sa durée de vie uniquement. Cette démarche permettra d'effectuer une présélection de procédés et une analyse ACV serait requise comme démarche ultérieure sur le procédé sélectionné.

8.2.1 Chauffage des locaux

Le chauffage des locaux contribue largement à l'effet de serre. La comparaison va porter sur quatre procédés de chauffage :
– chauffage avec chaudière au gaz naturel (GN) ;
– chauffage électrique (résistances électriques) ;
– chauffage par pompe à chaleur électrique ;
– chauffage par pompe à chaleur au gaz naturel.

■ Chaudière au gaz naturel

Dans ce cas, la chaudière a un rendement η_{ch} et la chaleur à la source chaude provient de la combustion du GN à une température, proche de la température de flamme adiabatique, que nous supposerons être de 1 000 °C. La chaleur utilisée pour le chauffage des locaux est de la chaleur basse température que nous prendrons à 70 °C. Le rendement et le rendement exergétique s'écrivent :

$$\eta_{ch} = \frac{|Q_{ut}|}{Q_{s.c.}} \quad \text{et} \quad \eta_{ex}^{ch} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \frac{\theta_{ut}|Q_{ut}|}{\theta_{s.c.}Q_{s.c.}} = \frac{\theta_{ut}\eta_{ch}}{\theta_{s.c.}} \qquad [8.10]$$

Prenant $\eta_{ch} = 0{,}9$ et $T_0 = 0$ °C en hiver comme température de référence, on obtient $\eta_{ex} = 0{,}22$. Les émissions de CO_2 ainsi que le coût de l'énergie pour le fonctionnement sont respectivement égaux à :

$$Em^{ch} = A_{G.N.} \frac{|Q_{ut}|}{\eta_{ch}} \text{ et } C^{ch} = k_{G.N.} \frac{|Q_{ut}|}{\eta_{ch}}$$

où k_{GN} est le coût du kWh de gaz naturel.

Chauffage électrique

La même démarche pour le chauffage électrique donne :

$$\eta_{ex}^{él} = \frac{|\text{exergie utile}|}{\text{exergie à payer}} = \theta_{ut} \qquad [8.11]$$

On obtient maintenant $\eta_{ex} = 0{,}20$ et les émissions de CO_2 et le coût de l'énergie de fonctionnement deviennent respectivement $Em = A_{él} \cdot Q_{ut}$ et $C = k_{él} \cdot Q_{ut}$ où $k_{él}$ est le coût du kWh électrique.

Pompe à chaleur électrique

L'énergie électrique utilisée est amplifiée grâce à l'utilisation de la pompe à chaleur. Néanmoins dans ce cas, il faut utiliser de la chaleur gratuite provenant de l'extérieur, soit de l'air extrait du local, soit du sous-sol. Appelant COA le coefficient d'amplification, on obtient :

$$COA_{él} = \frac{|Q_{ut}|}{W_{él}} \Rightarrow \eta_{ex}^{PACél} = \frac{\theta_{ut}|Q_{ut}|}{W} = \theta_{ut} COA_{él} = COA_{él}\eta_{ex}^{él} \qquad [8.12]$$

Le rendement exergétique est multiplié par COA par rapport au cas du chauffage électrique. Si COA = 2,5, on obtient $\eta_{ex} = 0{,}5$, ce qui représente une valeur tout à fait acceptable. Les émissions ainsi que le coût de fonctionnement, pour une chaleur utile donnée, sont respectivement égaux à :

$$Em^{PACél} = A_{él} \frac{|Q_{ut}|}{COA_{él}} \qquad C^{PACél} = k_{él} \frac{|Q_{ut}|}{COA_{él}}$$

Les émissions et le coût sont divisés par $COA_{él}$ soit 2,5 dans le cas considéré ici.

Pompe à chaleur au gaz naturel

La chaleur haute température résultant de la combustion du gaz naturel pourrait être amplifiée grâce à l'utilisation de la pompe à chaleur thermique. Malheureusement, un tel composant n'est pas commercialisé actuellement bien qu'il ait été testé en laboratoire. Appelant COA le coefficient d'amplification (sur PCI) intégrant le rendement de chaudière, on obtient :

$$COA_{abs} = \frac{|Q_{ut}|}{Q_{s.c.}}$$

$$\eta_{ex}^{PACG.N.} = \frac{\theta_{ut}|Q_{ut}|}{\theta_{s.c.}Q_{s.c.}} = \frac{\theta_{ut}}{\theta_{s.c.}} COA_{abs} = \eta_{ex}^{ch} \frac{COA_{abs}}{\eta_{ch}} \qquad [8.13]$$

Le rendement exergétique est multiplié par le rapport $\frac{COA_{abs}}{\eta_{ch}}$ (1,67 dans le cas considéré ici) par rapport au cas du chauffage par simple chaudière. Si $COA_{abs} = 1{,}5$ et $\eta_{ch} = 0{,}9$, on obtient $\eta_{ex} = 0{,}37$ ce qui représente une valeur plus acceptable. Les émissions et le coût, pour une chaleur utile donnée, sont respectivement égaux à :

$$Em^{PACG.N.} = A_{G.N.} \frac{|Q_{ut}|}{COA_{abs}} = Em^{ch} \frac{\eta_{ch}}{COA_{abs}}$$

$$C^{PACG.N.} = k_{G.N.} \frac{|Q_{ut}|}{COA_{abs}} = C^{ch} \frac{\eta_{ch}}{COA_{abs}}$$

Les émissions sont divisées par le quotient $\frac{COA_{abs}}{\eta_{ch}}$ soit 1,67 dans le cas considéré ici.

Les différents résultats obtenus pour le chauffage des locaux sont présentés pour une base de 20 000 kWh/an.

Tableau 8.3 – Comparaison des rendements exergétiques, des émissions de CO_2 équivalentes et des coûts annuels pour quatre procédés de chauffage des locaux.

Procédé	η_{ex}	Émissions CO_2 équivalentes ($kgCO_2$/an)		Coût annuel
		France $A_{él}$ = 0,1 et A_{GN} = 0,2	Moyenne mondiale $A_{él}$ = 0,6 et A_{GN} = 0,2	$k_{él}$ = 14 c€ k_{GN} = 3 c€
Chaudière au GN	0,22	4 444	4 444	667 €
Chauffage électrique ($COA_{él}$ = 2,5)	0,20	2 000	12 000	2 800 €
PAC électrique	0,5	800	4 800	1 120 €
PAC au GN (COA_{GN} = 1,5)	0,37	2 666	2 666	400 €

D'après le tableau 8.3, on constate que la pompe à chaleur électrique conduit au meilleur rendement exergétique dans la mesure où le rendement exergétique de production de l'énergie électrique n'a pas été pris en compte (la prise en compte de ce rendement modifierait les conclusions car ce rendement est faible pour les cycles thermodynamiques mentionnés au chapitre 5 : il est généralement inférieur à 0,6). En revanche pour les émissions, cela dépend du pays. Ainsi, en France, la PAC électrique conduit aux plus faibles émissions et en second vient le chauffage électrique. En revanche pour les pays correspondant à la moyenne mondiale, c'est la pompe à chaleur au gaz naturel qui conduirait aux plus faibles émissions et en seconde position la chaudière au gaz naturel. Le chauffage par des résistances électriques serait catastrophique pour l'environnement dans ces pays. Si $A_{él}$ = 0,6, la PAC électrique peut rivaliser, d'un point de vue environnemental, avec la chaudière au GN suivant les performances. Le coût de l'énergie dépend très fortement de la tarification appliquée. Avec la tarification retenue correspondant à l'utili-

sation domestique, les solutions au gaz naturel sont, de loin, les plus économiques. Sur cet exemple, on constate que les optima pour le rendement exergétique, pour l'environnement et pour le coût diffèrent.

8.2.2 La cogénération

La cogénération est un autre exemple pour lequel une analyse environnementale est utile. Considérons une unité de cogénération qui fournit de l'énergie noble, W, sous forme d'électricité et de la chaleur à moyenne température, Q_{ut}. Dans quelle condition la cogénération est-elle une bonne solution pour l'environnement ? Pour cela, nous allons comparer les émissions de l'unité de cogénération à celles que l'on aurait si l'on utilisait une chaudière au gaz naturel (η_{ch} rendement de chaudière) pour fournir la chaleur et si l'électricité était prélevée sur le réseau (solution dite conventionnelle). Comme précédemment, on peut définir deux fonctions pour les émissions et pour le coût résultant de la consommation énergique. Pour la cogénération et pour la solution conventionnelle, les émissions et les coûts sont :

$$\begin{cases} Em^{cog} = Q_{s.c.}A_{G.N.} \\ Em^{conv} = WA_{él} + Q_{ut}A_{G.N.} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} C^{cog} = Q_{s.c.}k_{G.N.} \\ C^{conv} = Wk_{él} + Q_{ut}k_{G.N.} \end{cases} \qquad [8.14]$$

Tous calculs effectués, on obtient :

$$\begin{cases} Em^{cog} = Em^{conv} + \left(1 - \dfrac{\eta_g - \eta_{el}}{\eta_{ch}} - \eta_{el}\dfrac{A_{el}}{A_{G.N.}}\right) A_{G.N.} \dfrac{Q_{ut}}{\eta_g - \eta_{él}} \\ C^{cog} = C^{conv} + \left(1 - \dfrac{\eta_g - \eta_{el}}{\eta_{ch}} - \eta_{el}\dfrac{k_{el}}{k_{G.N.}}\right) k_{G.N.} \dfrac{Q_{ut}}{\eta_g - \eta_{él}} \end{cases} \qquad [8.15]$$

en tenant compte des rendements introduits pour la cogénération :

$$\begin{cases} \eta_{él} = \dfrac{\text{énergie noble}}{\text{énergie à payer}} = \dfrac{|W|}{Q_{s.c.}} \\ \eta_g = \dfrac{\text{énergie utile}}{\text{énergie à payer}} = \dfrac{|W| + |Q_{ut}|}{Q_{s.c.}} \end{cases} \qquad [8.16]$$

Les conditions pour que la cogénération au gaz naturel (ou à tout autre combustible fossile) soit bonne pour l'environnement et économique sont respectivement :

$$\begin{cases} \eta_{\text{el}} > \dfrac{1-\dfrac{\eta_g}{\eta_b}}{\dfrac{A_{\text{el}}}{A_{\text{G.N.}}}-\dfrac{1}{\eta_{\text{ch}}}} & \text{environnement} \\ \eta_{\text{el}} > \dfrac{1-\dfrac{\eta_g}{\eta_b}}{\dfrac{k_{\text{el}}}{k_{\text{G.N.}}}-\dfrac{1}{\eta_{\text{ch}}}} & \text{coût} \end{cases} \qquad [8.17]$$

Si un biocombustible est utilisé, A_{bio} est proche de zéro et la situation est radicalement modifiée. C'est ainsi que si, pour simplifier, on prend $A_{\text{bio}} = 0$, d'après [8.14], la contribution de la cogénération serait nulle et la cogénération au biocombustible serait toujours favorable à l'environnement. L'introduction d'un outil plus fin qu'est l'analyse cycle de vie va permettre de tirer des conclusions plus fiables.

8.3 Analyse du cycle de vie (ACV)

Dans l'analyse précédente, l'impact environnemental est évalué uniquement par rapport à l'utilisation du procédé considéré et uniquement par rapport à la contribution à l'effet de serre. Cette analyse est incomplète pour deux raisons : d'abord parce que l'impact environnemental ne concerne pas que l'effet de serre, d'autres catégories d'impacts sont importantes et d'autre part parce qu'il faut tenir compte de l'impact du procédé depuis la conception et la construction avant utilisation et de la destruction en fin de vie des équipements utilisés. C'est la démarche appelée « du berceau à la tombe » utilisée dans l'ACV. Cette ACV permet une analyse globale de tout procédé dans laquelle un certain nombre de catégories d'impact sont analysées et dans laquelle des éco-indicateurs permettant de qualifier l'impact global du procédé sont utilisés.

8.3.1 La méthodologie

La méthodologie est basée sur une analyse des flux de matière et d'énergie dans un procédé. Afin de pouvoir analyser de tels flux dans des systèmes complexes, des diagrammes de flux agrégés sont constitués et des bases de données permettant de traduire ces flux de matières ou d'énergie en grandeurs quantifiables et utilisables existent. Seul un rapide résumé de la méthodologie sera présenté ici, le lecteur soucieux d'approfondir est renvoyé aux ouvrages spécialisés qui existent sur ce sujet.

■ Les catégories d'impacts

De nombreuses catégories d'impacts sont utilisées, notamment pour les procédés les plus pénalisants pour l'environnement, par exemple dans les industries chimiques classées Seveso. Pour les applications énergétiques, quatre catégories d'impacts sont particulièrement pertinentes et ce sont celles-ci que nous présenterons. Faute de place, nous passerons sous silence des catégories d'impacts importantes (appauvrissement de la couche d'ozone, etc.) et nous limiterons aux quatre catégories suivantes :

– **L'épuisement des ressources naturelles** correspond à l'extraction de minéraux et de combustibles fossiles. Le minéral de référence généralement utilisé est l'antimoine (Sb) sachant qu'il existe une équivalence entre le kg de Sb et celui de chaque autre ressource naturelle.
– **Le changement climatique** est défini comme l'impact généré par les activités humaines sur le forçage radiatif de l'atmosphère. La plupart des émissions gazeuses renforcent le forçage radiatif entraînant une élévation de température de la planète (voir plus haut). L'impact sur le changement climatique des émissions gazeuses est représenté par le GWP (*global warming potential*) des gaz à effet de serre (GES) donné en kgCO_2eq par kg de gaz émis.
– **L'acidification** correspond aux émissions de substances acides qui ont des impacts variés sur le sol, l'eau, la végétation, les espèces vivantes ainsi que sur les matériaux (bâtiments, etc.). Certains effets sont bien connus comme la mortalité des poissons, la déforestation et l'attaque des bâtiments. La mesure de cet impact s'effectue au travers d'un potentiel d'acidification pour chaque substance émise qui est donné en kgSO_2eq par kg de substance émise.

– **L'eutrophisation** rend compte essentiellement des émissions de composés azotés ou phosphorés liés à la chaîne alimentaire. La mesure de cet impact s'effectue soit au travers de la mesure des émissions d'éléments azotés soit au travers de la mesure des NO_x émis. Ici, nous considérerons les émissions de composés phosphorés données en $kgPO_4eq$ par kg d'émission, sachant qu'il existe une équivalence entre les différents types d'émissions.

■ L'éco-indicateur EI'99

Les catégories d'impacts introduites précédemment permettent d'évaluer l'impact de tout procédé par rapport à une catégorie précise d'impacts. Il est tentant de rechercher à définir un éco-indicateur absolu qui représente une moyenne pondérée de ces différents impacts partiels afin de représenter l'impact global d'un procédé sur l'environnement. L'éco-indicateur EI'99 conçu privilégie trois types d'impacts : sur la santé humaine, sur l'équilibre de l'écosystème et enfin sur l'épuisement des ressources naturelles. Il faut être prudent sur son utilisation car il dépend bien entendu des coefficients de la pondération retenue pour le définir. Un autre éco-indicateur pourrait conduire à des résultats différents. Cet éco-indicateur va être utilisé dans l'étude de cas suivante.

8.3.2 Une étude de cas de cogénération au biogaz

À titre d'illustration, nous allons appliquer les démarches précédentes à la comparaison d'un procédé de cogénération (production d'électricité et de chaleur) au biogaz à une solution conventionnelle. La cogénération apparaît en effet comme un procédé susceptible de limiter les émissions de GES. En effet, en hiver des pics de consommation énergétique correspondant aux consommations combinées de chaleur et d'électricité dans l'habitat apparaissent. Ces pics de consommation pourraient être satisfaits par des unités de cogénération qui fourniraient la chaleur et l'électricité aux heures de pointe avec un rendement global (chaleur – ou froid – plus électricité) supérieur à 0,7. Nous avons vu plus haut que le rendement exergétique était nettement moins élevé et il faut être prudent. Les outils développés plus haut vont permettre de mesurer l'impact environnemental d'un tel procédé et de le comparer à celui

d'autres procédés. Cet impact va bien entendu dépendre du combustible utilisé. C'est ainsi que l'utilisation du biogaz permet d'éviter les émissions de GES : en effet, le biogaz est produit à partir de végétaux qui ont préalablement capturé le carbone réémis au cours de la combustion. Dans l'exemple que nous allons traiter ici, le biogaz est produit à partir de déchets végétaux (dits « déchets verts »). Sans la transformation anaérobique des déchets en biogaz, ces déchets produiraient du méthane au cours de leur décomposition. Or le méthane présente un GWP de 23 alors que le CO_2 a un GWP égal à 1 seulement. C'est dire que dans le mécanisme de pourrissement naturel des déchets végétaux sur le sol, un atome de carbone émis sous forme de méthane aura un impact 23 fois plus néfaste que ce même atome de carbone émis sous forme de CO_2 après combustion. A priori, cette filière apparaît donc comme très favorable à l'environnement car elle permet d'une part de produire de l'énergie par combustion du biogaz (qui est un mélange de méthane et de CO_2 plus des traces d'autres gaz) et d'autre part de réduire les émissions. L'ACV va permettre de quantifier ces avantages et d'en voir les limites.

Supposant que la cogénération a été dimensionnée de telle sorte que toute la chaleur produite par la cogénération soit utilisée, les mesures pour les quatre catégories d'impacts définies plus haut sont présentées sur les figures 8.1 et 8.2. Les cas présentés correspondent à :

– une unité de cogénération au biogaz, en tenant compte de l'impact du transport des déchets et en supposant que la distance moyenne d'acheminement pour les déchets verts est de 20 km ;
– une solution conventionnelle utilisant l'électricité du réseau et une chaudière au gaz naturel pour fournir la même quantité d'énergie (électricité et chaleur) que la cogénération. Dans ce cas, nous supposerons que l'unité est installée en Allemagne, en Autriche ou en France (la différence provient de la différence des émissions de CO_2eq par kWh_{el} dans ces trois pays, voir tableau 8.2). Les cas de l'Allemagne et de la France sont intéressants car ils représentent des cas très tranchés : une très faible contribution à l'effet de serre de l'énergie électrique en France, due au parc nucléaire important, et au contraire une contribution élevée en Allemagne, due notamment à une utilisation encore importante de centrales au charbon ; l'Autriche est intermédiaire.

Catégorie d'impact	Épuisement des ressources (g Sb éq.)	Changement climatique (kg CO_2 éq.)	Acidification (g SO_2 éq.)	Eutrophisation (mg PO_4 éq.)
Solution conventionnelle : Allemagne	2,27	0,281	1,17	70
Solution conventionnelle : Autriche	1,56	0,193	0,604	42,6
Solution conventionnelle : France	1,21	0,142	0,35	3,24
Cogénération biogaz	0,113	–0,112	0,515	109

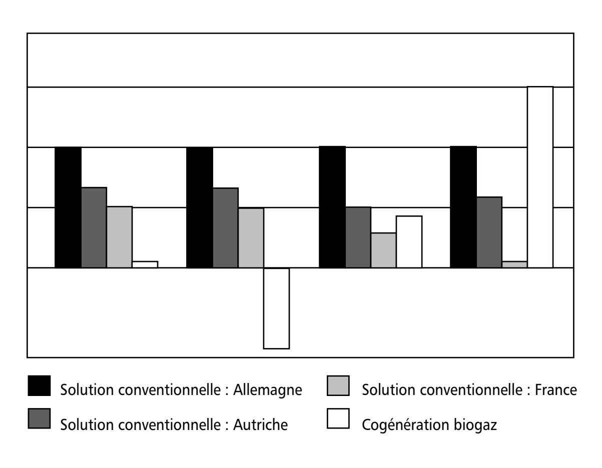


Figure 8.1 – Impact sur les quatre catégories sélectionnées de la cogénération au biogaz et de la solution conventionnelle suivant le pays dans trois cas (Allemagne, Autriche et France).

D'après la figure 8.2, on constate d'abord que la cogénération au biogaz est un puits de GES. En effet les émissions de CO_2 dues à la combustion de biogaz sont négatives et les émissions évitées grâce à la collecte des déchets verts sont supérieures à celles produites par la combustion. Ce point est essentiel : dans la lutte contre l'échauffement planétaire, la collecte des déchets verts représente une opportunité assez unique de créer des puits de GES. De fait, des études sont actuellement menées pour évaluer si cette démarche pourrait être développée à grande échelle dans l'agriculture, ce qui constituerait, en cas de réponse positive, une arme efficace de lutte contre l'effet de serre.

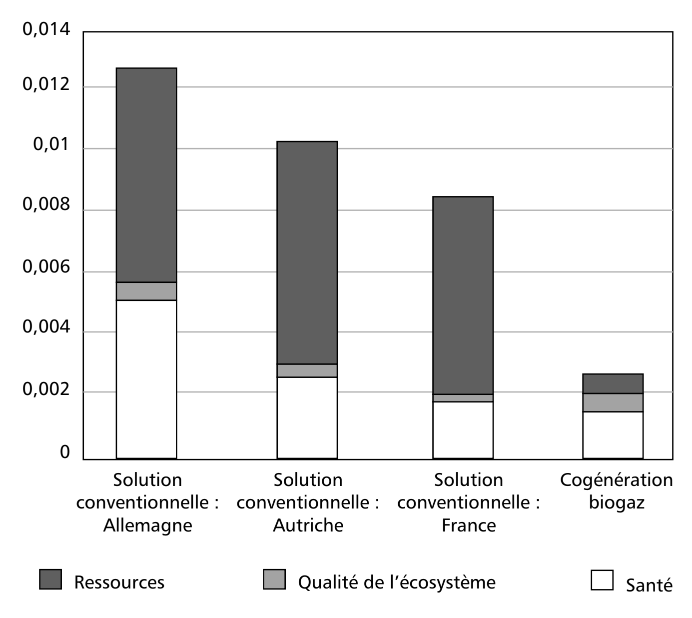


Figure 8.2 – Impact environnemental suivant l'indicateur EI'99 de la cogénération au biogaz et de la solution conventionnelle suivant le pays (Allemagne, Autriche, France).

Le résultat des économies annuelles en utilisant la cogénération au biogaz est présenté dans le tableau 8.4 pour les quatre catégories d'impacts

en supposant des productions annuelles respectivement de 500 000 kWh_{el} pour l'électricité et de 800 000 kWh_{ch} pour la chaleur. Ces chiffres correspondent effectivement au résultat obtenu à partir d'une petite unité de cogénération (100 kWh_{el}) au biogaz dont le rendement électrique est égal à 0,26 et dont le rendement global est égal à 0,73 et qui est utilisée 5 000 heures par an.

Tableau 8.4 – Gains apportés par la cogénération au biogaz par rapport à la solution conventionnelle.

Catégorie d'impact	Épuisement des ressources (kg Sbeq)	Changement climatique (tonne CO_2eq)	Acidification (kg SO_2eq)	Eutrophisation (kg PO_4eq)
Allemagne	+3 888	+707	+1 188	–72
France	+1 980	+457	–288	–138

On constate un gain substantiel grâce à la cogénération au biogaz en ce qui concerne :

– l'épuisement des ressources naturelles : le biogaz étant une ressource naturelle, cela permet d'économiser l'équivalent de 3 888 kg d'antimoine en Allemagne;

– le changement climatique : ce sont 707 et 457 tonnes de CO_2eq qui sont évitées respectivement en Allemagne et en France. De plus, c'est un puits de CO_2.

En ce qui concerne l'acidification, la situation est favorable à la cogénération au biogaz en Allemagne uniquement; en ce qui concerne l'eutrophisation, la cogénération est défavorable dans les deux cas. Ceci démontre le fait qu'un traitement des gaz de combustion doit être effectué pour capturer les SO_x et les NO_x. Néanmoins, malgré ces éléments négatifs dus à l'acidification et à l'eutrophisation, l'éco-indicateur EI'99 montre que l'impact environnemental de la cogénération au gaz est environ trois fois moins agressif en France et quatre fois moins en Allemagne que la solution conventionnelle (Figure 8.2). Un traitement des gaz de combustion permettrait d'améliorer ce bilan environnemental.

Nous avons mentionné que, dans l'étude présentée plus haut, la distance moyenne d'acheminement pour les déchets verts était de 20 km. Le reproche souvent adressé à l'utilisation de la biomasse est l'énergie utilisée dans les transports. L'influence de la distance de collecte est présentée sur la figure 8.3 où l'on compare, à l'aide de l'éco-indicateur EI'99, l'utilisation d'une chaudière au gaz naturel à celle d'une chaudière alimentée par des déchets verts en tenant compte du rayon de collecte. On constate que jusqu'à un rayon de collecte de 100 km, la biomasse présente un intérêt d'un point de vue environnemental. Ceci plaide en faveur d'unités de puissances moyennes (pouvant néanmoins atteindre plusieurs MW voire quelques dizaines de MW) à faible rayon de collecte.

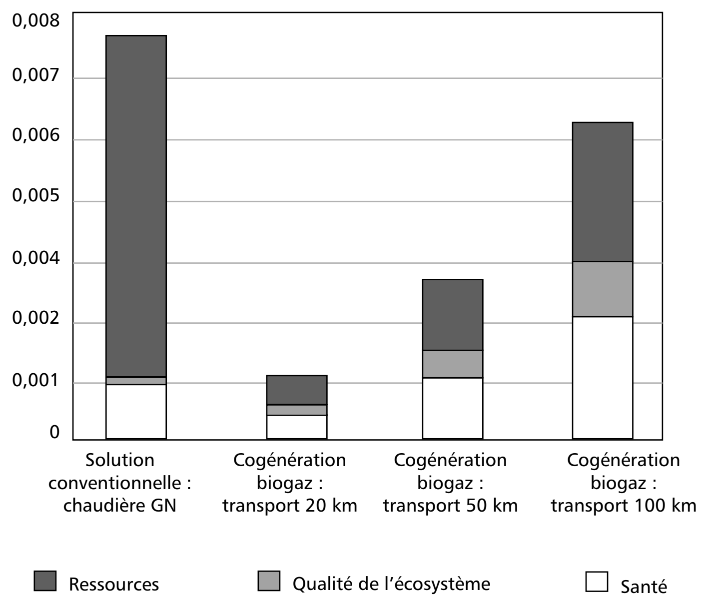


Figure 8.3 – Influence de la distance de collecte des déchets verts sur l'indicateur EI'99 pour la cogénération au biogaz et comparaison à la solution conventionnelle.

Les résultats précédents pour la cogénération au biogaz, déjà excellents, pourraient être améliorés avec des progrès technologiques dans deux directions :

– un traitement de l'air efficace pour éliminer les effets néfastes d'acidification et l'eutrophisation ;
– l'utilisation de moteurs plus performants : les moteurs utilisés actuellement pour les faibles puissances de cogénération au biogaz présentent des rendements faibles ($\eta_{el} = 0{,}26$ et $\eta_g = 0{,}73$). Si les rendements électrique et global atteignaient respectivement 0,35 ou plus et 0,85, l'impact environnemental favorable serait encore amplifié.

On doit attirer l'attention du lecteur sur le fait que les conclusions de cette étude seraient différentes si seulement une petite fraction de la chaleur produite était utilisée. La règle importante à respecter, de façon très générale, pour la cogénération est que les unités soient dimensionnées pour la consommation de chaleur et non pas pour la consommation d'électricité. Lorsque la chaleur n'est pas utilisée, d'un point de vue environnemental, il vaut mieux arrêter les unités de cogénération au gaz naturel. En ce qui concerne les unités au biogaz, la question doit être étudiée.

8.3.3 Centrales à émission zéro

Comme nous venons de le voir plus haut, les centrales électriques fonctionnant au biogaz permettent de réduire les émissions de CO_2, voire de constituer des puits de CO_2. Ce n'est pas la seule possibilité de centrales à émission zéro. Une autre possibilité est constituée par des centrales couplées à des systèmes de capture et de stockage du CO_2. C'est ainsi qu'actuellement des études très avancées portent sur des cycles combinés utilisant du gaz naturel avec capture post-combustion du CO_2 (Figure 8.4). D'autres études portent sur des cycles combinés utilisant du charbon permettant de produire de l'hydrogène avec capture du CO_2 avant la combustion de l'hydrogène (Figure 8.5).

Pour le stockage du CO_2, plusieurs solutions sont envisagées : utilisation des puits de pétrole épuisés ou des mines de charbon ou encore des gisements de gaz. Certains suggèrent de stocker le CO_2 dans les fonds sous-marins.

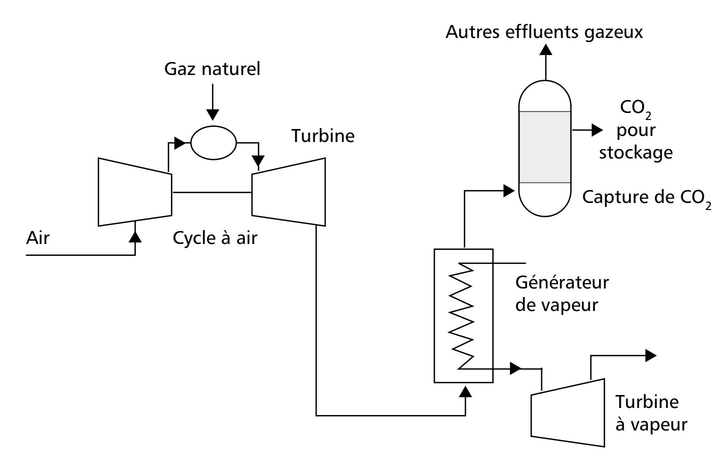


Figure 8.4 – Cycle combiné au gaz naturel avec capture post-combustion de CO_2.

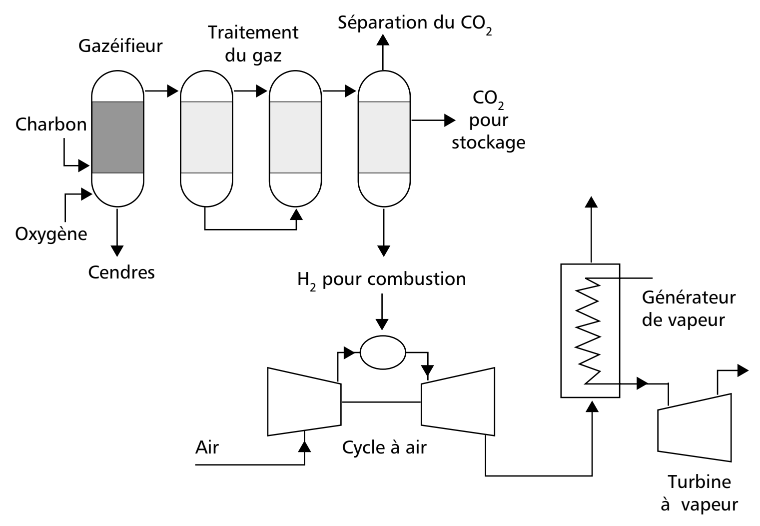


Figure 8.5 – Cycle combiné au charbon avec capture pré-combustion de CO_2.

Ces solutions s'imposeront si, comme on peut le redouter, dans les années qui viennent, la teneur en CO_2 dans l'atmosphère n'est pas suffisamment contrôlée.

8.3.4 Conclusion

Par l'intermédiaire des bilans de matière et d'énergie, la thermodynamique fournit les outils pour aborder les problèmes d'environnement et de développement durable. Les exigences nouvelles dans ces domaines poussent au développement de nouveaux outils, l'ACV étant l'un d'eux, qui intègrent différents aspects de bilans de matière et d'énergie. De tels outils peuvent bien entendu être complétés par des analyses technico-économiques dans lesquelles des coûts sont affectés aux flux de matière et d'énergie.

L'approche ACV développée dans l'étude de cas permet de confirmer que la cogénération au biogaz est un puits de CO_2. Mais à la différence de l'approche, basée sur les bilans d'émissions en utilisant le coefficient A – mal connu – de la cogénération au biogaz, développée dans le paragraphe 8.2.2, l'approche ACV permet une approche plus rigoureuse qui, au travers de l'analyse des catégories d'impact, permet de déceler, et de quantifier, les points forts et les points faibles du procédé. C'est ainsi que le point fort essentiel mis en avant est que la cogénération au biogaz constitue un puits de gaz à effet de serre, ce qui, compte tenu des préoccupations actuelles, est essentiel mais ceci à deux conditions :

– qu'une fraction suffisante de la chaleur produite soit utilisée ;
– que la collecte des déchets s'effectue dans un rayon limité (nous avons évalué à 100 km une distance maximale).

Les points faibles mis en avant sont également importants puisqu'ils incitent à effectuer un traitement approprié des gaz de combustion pour éliminer les méfaits de l'acidification et de l'eutrophisation.

L'intérêt de l'ACV permet une quantification précise des points forts et des points faibles. Si cette approche était utilisée sur d'autres procédés, nul doute que d'autres catégories d'impacts, non mentionnées dans cette étude car non pertinentes dans ce cas de figure, seraient mises en avant par la démarche.

Annexes

A • PROPRIÉTÉS DES CORPS

Tableau A.1 – Propriétés (points de fusion et d'ébullition à la pression atmosphérique) de quelques corps.

Corps	Formule	*M*	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Acide acétique	CH_3COOH	60	16,7	118,1
Acétone	CH_3COCH_3	58	–94,6	56,5
Ammoniac	NH_3	17	–77,7	–33,4
Azote	N_2	28	–209,86	–195,8
Benzène	C_6H_6	78	5,5	80,1
Phénol	C_6H_5OH	94	42	181,4
Toluène	$C_6H_5CH_3$	92	–95	110,8
Chloroforme	$CHCl_2$	119	–63,5	61,2
Dioxyde de carbone	CO_2	44	–56,6 (52 atm)	–78,4 (sublimation)

Tableau A.1 *(suite)* – Propriétés (points de fusion et d'ébullition) de quelques corps.

Corps	Formule	*M*	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Dioxyde de soufre	SO_2	64	–75,5	–10
Eau	H_2O	18	0	100
Éther	$(CH_3CH_2)_2O$	74	–116,3	34,6
Éthylène	C_2H_4	28	–169	–103,9
Glycol	$(CH_2OH)_2$	62	–15,6	197,4
Méthane	CH_4	15	–182,6	–161,4
Éthane	C_2H_6	30	–172	–88,6
Propane	C_3H_8	44	–187,1	–42,2
n-Butane	C_4H_{10}	58	–135	–0,6
n-Pentane	C_5H_{12}	72	–129,7	36,3
n-Hexane	C_6H_{14}	86	–94	69
n-Heptane	C_7H_{16}	100	–90,6	98,4
n-Octane	C_8H_{18}	114	–56,5	125,7
n-Dodécane	$C_{12}H_{26}$	170	–9,6	214,5

Tableau A.1 *(suite)* – Propriétés (points de fusion et d'ébullition) de quelques corps.

Corps	Formule	*M*	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Méthanol	CH_3OH	32	–97	64,7
Éthanol	C_2H_5OH	46	–112	78,4
Oxygène	O_2	32	–218,4	–18,3
Chlorotrifluorométhane (R-13)	CClF3	104	–182	–80
Trifluorométhane (R-23)	CHF_3	70	–155,18	–82,10
Difluoroéthane (R-152a)	CH_3CHF_2	66	–118,6	–24
Difluorométhane (R-32)	CH_2F_2	52	–136,81	–51,65
Tétrafluoroéthane (R-134a)	CH_2FCF_3	102	–103,3	–26

Tableau A.2 – Valeurs des coefficients donnant la capacité molaire en J/(mol.K), $c_P^m = Mc_P$, à pression constante (dans la limite $P \to 0$) pour quelques gaz.

Corps	Formule	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^5$	$d \times 10^9$
Méthane	CH_4	19,87	5,02	1,268	–11
Éthane	C_2H_6	6,89	17,25	–6,40	7,28
Propane	C_3H_8	–4,04	30,45	–15,71	31,71
Méthanol	CH_3OH	19,03	9,15	–1,22	–8,03
Éthanol	C_2H_5OH	19,87	20,94	–10,37	20,04
Ammoniac	NH_3	27,53	2,57	0,986	–6,686
Azote	N_2	27,43	–0,157	0,807	–2,87
Oxygène	O_2	25,46	1,52	–0,715	1,31
Air		28,087	0,197	0,481	–1,96
Dioxyde de carbone	CO_2	22,24	5,98	–3,50	7,46
Dioxyde de soufre	SO_2	25,76	5,79	–3,80	8,60
R-134a	CH_2FCF_3	16,77	28,6	–0,227	113,29
Eau	H_2O	32,22	0,192	1,055 5	–3,593

$c_P^m = a + bT + cT^2 + dT^3$ où T est en K et c_P^m en J/(mol.K).

D'après Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Series in Chemical Engineering, John Wiley.

Tableau A.3 – Constantes du point critique pour quelques corps.

Corps	Formule	Masse molaire	Température (K)	Pression (MPa)	Volume (m^3/kmol)
Ammoniac	NH_3	17,03	405,5	11,28	0,072 4
Argon	Ar	39,948	151	4,86	0,074 9
Azote	N_2	28,013	126,2	3,39	0,089 9
Benzène	C_6H_6	78,115	562	4,92	0,260 3
Brome	Br_2	159,808	584	10,34	0,135 5
n-Butane	C_4H_{10}	58,124	425,2	3,80	0,254 7
Chlore	Cl_2	70,906	417	7,71	0,124 2
Chloroforme	$CHCl_3$	119,38	536,6	5,47	0,240 3
Chlorure de méthyle	CH_3Cl	50,488	416,3	6,68	0,143 0
Dichlorodifluorométhane (R-12)	CCl_2F_2	120,91	384,7	4,01	0,217 9
Dichlorofluorométhane (R-21)	$CHCl_2F$	102,92	451,7	5,17	0,197 3
Difluoroéthane (R-152a)	CH_3CHF_2	66,05	386,4	4,52	0,179
Difluorométhane (R-32)	CH_2F_2	52,02	351,26	5,78	0,122 7

Tableau A.3 *(suite)* – Constantes du point critique pour quelques corps.

Corps	Formule	Masse molaire	Température (K)	Pression (MPa)	Volume (m^3/kmol)
Dioxyde de carbone	CO_2	44,01	304,2	7,39	0,094 3
Dioxyde de soufre	SO_2	64,063	430,7	7,88	0,121 7
Eau	H_2O	18,015	647,3	22,09	0,056 8
Éthane	C_2H_6	30,070	305,5	4,88	0,148 0
Éthanol	C_2H_5OH	46,07	516	6,38	0,167 3
Éthylène	C_2H_4	28,054	282,4	5,12	0,124 2
Hélium	He	4,003	5,3	0,23	0,057 8
n-Hexane	C_6H_{14}	86,178	507,9	3,03	0,367 7
Hydrogène (normal)	H_2	2,016	33,3	1,30	0,064 9
Krypton	Kr	83,80	209,4	5,50	0,092 4
Méthane	CH_4	16,043	191,1	4,64	0,099 3
Méthanol	CH_3OH	32,042	513,2	7,95	0,118 0
Néon	Ne	20,183	44,5	2,73	0,041 7
Oxygène	O_2	31,999	154,8	5,08	0,078 0
Propane	C_3H_8	44,097	370	4,26	0,199 8
Propène	C_3H_6	42,081	365	4,62	0,181 0

Tableau A.3 *(suite)* – Constantes du point critique pour quelques corps.

Corps	Formule	Masse molaire	Température (K)	Pression (MPa)	Volume (m^3/kmol)
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	153,82	556,4	4,56	0,275 9
Tétrafluoroéthane (R-134a)	CH_2FCF_3	102,03	374,2	4,06	0,199 8
Trichlorofluoro-méthane (R-11)	CCl_3F	137,37	471,2	4,38	0,247 8
Trifluorométhane (R-23)	CHF_3	70,01	299	4,84	0,133 3
Xénon	Xe	131,30	289,8	5,88	0,118 6

D'après Gordon J. Van Wylen et Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley.

Tableau A.4 – Propriétés de quelques liquides et solides (valeurs à 25 °C).

Solide	c_P (kJ/kg.K)	ρ (kg/m³)	Liquide	c_P (kJ/kg.K)	ρ (kg/m³)
Aluminium	0,900	2 700	Ammoniac	4,800	602
Argent	0,235	10 470	Dioxyde de carbone	4,383	714
Bois	1,760	350-700	Eau	4,178	997
Caoutchouc mou	1,840	1 100	Éthanol	2,456	783
Cuivre	0,386	8 900	Méthanol	2,550	787
Étain	0,217	5 730	Mercure	0,139	13 560
Fer	0,450	7 840	Pétrole léger	1,800	910
Granite	1,017	2 700	R-12	0,977	1 310
Graphite	0,711	2 500	R-134a	1,422	1 204
Plomb	0,128	11 310	R-23	7,253	671

D'après Gordon J. Van Wylen et Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley.

Tableau A.5 – Propriétés thermodynamiques de l'eau.

Température T (°C)	Pression P (kPa)	Volume massique (m^3/kg)		Énergie interne			Enthalpie (kJ/kg)			Entropie (kJ/kg.K)		
		Liquide saturant v'	Vapeur saturante v''	Liquide saturant u'	$u'' - u'$	Vapeur saturante u''	Liquide saturant h'	Chaleur latente L	Vapeur saturante h''	Liquide saturant s'	$s'' - s'$	Vapeur saturante s''
0,01	0,611 3	0,001 000	206,14	0,00	2 375,3	2 375,3	0,01	2 501,3	2 501,4	0,000 0	9,156 2	9,156 2
5	0,872 1	0,001 000	147,12	20,97	2 361,3	2 382,3	20,98	2 489,6	2 510,6	0,076 1	8,949 6	9,025 7
10	1,227 6	0,001 000	106,38	42,00	2 347,2	2 389,2	42,01	2 477,7	2 519,8	0,151 0	8,749 8	8,900 8
15	1,705 1	0,001 001	77,93	62,99	2 333,1	2 396,1	62,99	2 465,9	2 528,9	0,224 5	8,556 9	8,781 4
20	2,339	0,001 002	57,79	83,95	2 319,0	2 402,9	83,96	2 454,1	2 538,1	0,296 6	8,370 6	8,667 2
25	3,169	0,001 003	43,36	104,88	2 304,9	2 409,8	104,89	2 442,3	2 547,2	0,367 4	8,190 5	8,558 0
30	4,246	0,001 004	32,89	125,78	2 290,8	2 416,6	125,79	2 430,5	2 556,3	0,436 9	8,016 4	8,453 3
35	5,628	0,001 006	25,22	146,67	2 267,7	2 423,4	146,68	2 418,6	2 565,3	0,505 3	7,847 8	8,353 1

Tableau A.5 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de l'eau.

Température T (°C)	Pression P (kPa)	Volume massique (m^3/kg)		Énergie interne			Enthalpie (kJ/kg)			Entropie (kJ/kg.K)		
		Liquide saturant v'	Vapeur saturante v''	Liquide saturant u'	$u'' - u'$	Vapeur saturante u''	Liquide saturant h'	Chaleur latente L	Vapeur saturante h''	Liquide saturant s'	$s'' - s'$	Vapeur saturante s''
40	7,384	0,001 008	19,52	167,56	2 262,6	2 430,1	167,57	2 406,7	2 574,3	0,572 5	7,684 5	8,257 0
45	9,593	0,001 010	15,26	188,44	2 248,4	2 436,8	188,45	2 394,8	2 583,2	0,638 7	7,526 1	8,164 8
50	12,349	0,001 012	12,03	209,32	2 234,2	2 443,5	209,33	2 382,7	2 592,1	0,703 8	7,372 5	8,076 3
55	15,758	0,001 015	9,568	230,21	2 219,9	2 450,1	230,23	2 370,7	2 600,9	0,767 9	7,223 4	7,991 3
60	19,940	0,001 017	7,671	251,11	2 205,5	2 456,6	251,13	2 358,5	2 609,6	0,831 2	7,078 4	7,909 6
65	25,03	0,001 020	6,197	272,02	2 191,1	2 463,1	272,06	2 346,2	2 618,3	0,893 5	6,937 5	7,831 0
70	31,19	0,001 023	5,042	292,95	2 176,6	2 469,6	292,98	2 333,8	2 626,8	0,954 9	6,800 4	7,755 3
75	38,58	0,001 026	4,131	313,90	2 162,0	2 475,9	313,93	2 321,4	2 635,3	1,015 5	6,666 9	7,682 4

80	47,39	0,001 029	3,407	334,86	2 147,4	2 482,2	334,91	2 308,8	2 643,7	1,075 3	6,536 9	7,612 2
85	57,83	0,001 033	2,828	355,84	2 132,6	2 488,4	355,90	2 296,0	2 651,9	1,134 3	6,410 2	7,544 5
90	70,14	0,001 036	2,361	376,85	2 117,7	2 494,5	376,92	2 283,2	2 600,1	1,192 5	6,286 6	7,479 1
95	84,55	0,001 040	1,982	397,88	2 102,7	2 500,6	397,96	2 270,2	2 668,1	1,250 0	6,165 9	7,415 9
100	0,101 35	0,001 044	1,672 9	418,94	2 087,6	2 506,5	419,04	2 257,0	2 676,1	1,306 9	6,048 8	7,354 9
105	0,120 82	0,001 048	1,419 4	440,02	2 072,3	2 512,4	440,15	2 243,7	2 683,8	1,363 0	5,932 8	7,295 8
110	0,143 27	0,001 052	1,210 2	461,14	2 057,0	2 518,1	461,30	2 230,2	2 691,5	1,418 5	5,820 2	7,238 7
115	0,169 06	0,001 056	1,036 6	482,30	2 041,4	2 523,7	482,48	2 216,5	2 699,0	1,473 4	5,710 0	7,183 3
120	0,198 53	0,001 060	0,891 9	503,50	2 025,8	2 529,3	503,71	2 202,6	2 706,3	1,527 6	5,602 0	7,129 6
125	0,232 1	0,001 065	0,770 6	524,74	2 009,9	2 534,6	524,99	2 188,5	2 713,5	1,581 3	5,496 2	7,077 5
130	0,270 1	0,001 070	0,668 5	546,02	1 993,9	2 539,9	546,31	2 174,2	2 720,5	1,634 4	5,392 5	7,026 9
135	0,313 0	0,001 075	0,582 2	567,35	1 977,7	2 545,0	567,69	2 159,6	2 727,3	1,687 0	5,290 7	6,977 7

Tableau A.5 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de l'eau.

Tempé-rature *T* (°C)	Pression *P* (kPa)	Volume massique (m^3/kg)		Énergie interne			Enthalpie (kJ/kg)			Entropie (kJ/kg.K)		
		Liquide saturant v'	Vapeur saturante v''	Liquide saturant u'	$u'' - u'$	Vapeur saturante u''	Liquide saturant h'	Chaleur latente L	Vapeur saturante h''	Liquide saturant s'	$s'' - s'$	Vapeur saturante s''
140	0,361 3	0,001 080	0,508 9	588,74	1 961,3	2 550,0	589,13	2 144,7	2 733,9	1,739 1	5,190 8	6,929 9
145	0,415 4	0,001 085	0,446 3	610,18	1 944,7	2 554,9	610,23	2 129,6	2 740,3	1,790 1	5,092 6	6,883 3
150	0,475 8	0,001 091	0,392 8	631,68	1 927,9	2 559,5	632,20	2 114,3	2 746,5	1,841 8	4,996 0	6,837 9
155	0,543 1	0,001 096	0,346 8	653,24	1 910,8	2 564,1	653,84	2 098,6	2 752,4	1,892 5	4,901 0	6,793 5
160	0,617 8	0,001 102	0,307 1	674,87	1 893,5	2 568,4	675,55	2 082,6	2 758,1	1,942 7	4,807 5	6,750 2
165	0,700 5	0,001 108	0,272 7	696,56	1 876,0	2 572,5	697,34	2 066,2	2 763,5	1,992 5	4,715 3	6,707 8
170	0,791 7	0,001 114	0,242 8	718,33	1 858,1	2 576,5	719,21	2 049,5	2 768,7	2,041 9	4,624 4	6,666 3
175	0,892 0	0,001 121	0,216 8	740,17	1 840,0	2 580,2	741,17	2 032,4	2 773,6	2,090 9	4,534 7	6,625 6

180	1,002 1	0,001 127	0,194 05	762,09	1 821,6	2 583,7	763,22	2 015,0	2 778,2	2,139 6	4,446 1	6,585 7
185	1,122 7	0,001 134	0,174 09	784,10	1 802,9	2 587,0	785,37	1 997,1	2 782,4	2,187 9	4,358 6	6,546 5
190	1,254 4	0,001 141	0,156 54	806,19	1 783,8	2 590,0	807,62	1 978,8	2 786,4	2,235 9	4,272 0	6,507 9
195	1,397 8	0,001 149	0,141 05	828,37	1 764,4	2 592,8	829,98	1 960,0	2 790,0	2,283 5	4,186 3	6,469 8
200	1,553 8	0,001 157	0,127 36	850,65	1 744,7	2 595,3	852,45	1 940,7	2 793,2	2,330 9	4,101 4	6,432 3
205	1,723 0	0,001 164	0,115 21	873,04	1 724,5	2 597,5	875,04	1 921,0	2 796,0	2,378 0	4,017 2	6,395 2
210	1,906 2	0,001 173	0,104 41	895,53	1 703,9	2 599,5	897,76	1 900,7	2 798,5	2,424 8	3,933 7	6,358 5
215	2,104	0,001 181	0,094 79	918,14	1 682,9	2 601,1	920,62	1 879,9	2 800,5	2,471 4	3,850 7	6,322 1
220	2,318	0,001 190	0,086 19	940,87	1 661,5	2 602,4	943,62	1 858,5	2 802,1	2,517 8	3,768 3	6,286 1
225	2,548	0,001 199	0,078 49	963,73	1 639,6	2 603,3	966,78	1 836,5	2 803,3	2,563 9	3,686 3	6,250 3
230	2,795	0,001 209	0,071 58	986,74	1 617,2	2 603,9	990,12	1 813,8	2 804,0	2,609 9	3,604 7	6,214 6
235	3,060	0,001 219	0,065 37	1 009,89	1 594,2	2 604,1	1 013,62	1 790,5	2 804,2	2,655 8	3,523 3	6,179 1

Tableau A.5 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de l'eau.

Température T (°C)	Pression P (kPa)	Volume massique (m³/kg)		Énergie interne			Enthalpie (kJ/kg)			Entropie (kJ/kg.K)		
		Liquide saturant v'	Vapeur saturante v''	Liquide saturant u'	$u'' - u'$	Vapeur saturante u''	Liquide saturant h'	Chaleur latente L	Vapeur saturante h''	Liquide saturant s'	$s'' - s'$	Vapeur saturante s''
240	3,344	0,001 229	0,059 76	1 033,21	1 570,8	2 604,0	1 037,32	1 766,5	2 803,8	2,701 5	3,442 2	6,143 7
245	3,648	0,001 240	0,054 71	1 056,71	1 546,7	2 603,4	1 061,23	1 741,7	2 803,0	2,747 2	3,361 2	6,108 3
250	3,973	0,001 251	0,050 13	1 080,39	1 522,0	2 602,4	1 085,36	1 716,2	2 801,5	2,792 7	3,280 2	6,073 0
255	4,319	0,001 263	0,045 98	1 104,28	1 496,7	2 600,9	1 109,73	1 689,8	2 799,5	2,838 3	3,199 2	6,037 5
260	4,688	0,001 276	0,042 21	1 128,39	1 470,6	2 599,0	1 134,37	1 662,5	2 796,9	2,883 8	3,118 1	6,001 9
265	5,081	0,001 289	0,038 77	1 152,74	1 443,9	2 596,6	1 159,28	1 634,4	2 793,6	2,929 4	3,036 8	5,966 2
270	5,499	0,001 302	0,035 64	1 177,36	1 416,3	2 593,7	1 184,51	1 605,2	2 789,7	2,975 1	2,955 1	5,930 1
275	5,942	0,001 317	0,032 79	1 202,25	1 387,9	2 590,2	1 210,07	1 574,9	2 785,0	3,020 8	2,873 0	5,893 8

280	6,412	0,001 332	0,030 17	1 227,46	1 358,7	2 586,1	1 235,99	1 543,6	2 779,6	3,066 8	2,790 3	5,857 1
285	6,909	0,001 348	0,027 77	1 253,00	1 328,4	2 581,4	1 262,31	1 511,0	2 773,3	3,113 0	2,707 0	5,819 9
290	7,436	0,001 366	0,025 57	1 278,92	1 297,1	2 576,0	1 289,07	1 477,1	2 766,2	3,159 4	2,622 7	5,782 1
295	7,993	0,001 384	0,023 54	1 305,2	1 264,7	2 569,9	1 316,3	1 441,8	2 758,1	3,206 2	2,537 5	5,743 7
300	8,581	0,001 404	0,021 67	1 332,0	1 231,0	2 563,0	1 344,0	1 404,9	2 749,0	3,253 4	2,451 1	5,704 5
305	9,202	0,001 425	0,019 948	1 359,3	1 195,9	2 555,2	1 372,4	1 366,4	2 738,7	3,301 0	2,363 3	5,664 3
310	9,856	0,001 447	0,018 350	1 387,1	1 159,4	2 546,4	1 401,3	1 326,0	2 727,3	3,349 3	2,273 7	5,623 0
315	10,547	0,001 472	0,016 867	1 415,5	1 121,1	2 536,6	1 431,0	1 283,5	2 714,5	3,398 2	2,182 1	5,580 4
320	11,274	0,001 499	0,015 488	1 444,6	1 080,9	2 525,5	1 461,5	1 238,6	2 700,1	3,448 0	2,088 2	5,536 2
330	12,845	0,001 561	0,012 996	1 505,3	993,7	2 498,9	1 525,3	1 140,6	2 665,9	3,550 7	1,890 9	5,441 7
340	14,586	0,001 638	0,010 797	1 570,3	894,3	2 464,6	1 594,2	1 027,9	2 622,0	3,659 4	1,676 3	5,335 7
350	16,513	0,001 740	0,008 813	1 641,9	776,6	2 418,4	1 670,6	893,4	2 563,9	3,777 7	1,433 5	5,211 2

Tableau A.5 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de l'eau.

Température T (°C)	Pression P (kPa)	Volume massique (m^3/kg)		Énergie interne			Enthalpie (kJ/kg)			Entropie (kJ/kg.K)		
		Liquide saturant v'	Vapeur saturante v''	Liquide saturant u'	$u'' - u'$	Vapeur saturante u''	Liquide saturant h'	Chaleur latente L	Vapeur saturante h''	Liquide saturant s'	$s'' - s'$	Vapeur saturante s''
360	18,651	0,001 893	0,006 945	1 725,2	626,3	2 351,5	1 760,5	720,5	2 481,0	3,914 7	1,137 9	5,052 6
370	21,03	0,002 213	0,004 925	1 844,0	384,5	2 228,5	1 890,5	441,6	2 332,1	4,110 6	0,686 5	4,797 1
374,14	22,09	0,003 155	0,003 155	2 029,6	0	2 029,6	2 099,3	0	2 099,3	4,429 8	0	4,429 8

D'après Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Series in Chemical Engineering, John Wiley.

Tableau A.6 – Propriétés thermiques de l'eau liquide à la pression de saturation.

Température		Masse volumique	Coefficient de dilatation thermique	Capacité thermique	Conductivité thermique
t (°C)	*T* (K)	ρ (kg/m^3)	$\beta \times 10^4$ (1/K)	c_p (kJ/kg.K)	λ (W/m.K)
0	273,15	999,9	0,7	4,226	0,558
5	278,15	1 000,0	–	4,206	0,568
10	283,15	999,7	0,95	4,195	0,577
15	288,15	999,1	–	4,187	0,587
20	293,15	998,2	2,1	4,182	0,597
25	298,15	997,2	–	4,178	0,606
30	303,15	995,7	3,0	4,176	0,615
35	308,15	994,1	–	4,175	0,624
40	313,15	992,2	3,9	4,175	0,633
45	318,15	990,2	–	4,176	0,640
50	323,15	988,1	4,6	4,178	0,647
55	328,15	985,7	–	4,179	0,652
60	333,15	983,2	5,3	4,181	0,658

Tableau A.6 *(suite)* – Propriétés thermiques de l'eau liquide à la pression de saturation.

Température		Masse volumique	Coefficient de dilatation thermique	Capacité thermique	Conductivité thermique
t (°C)	T (K)	ρ (kg/m^3)	$\beta \times 10^4$ (1/K)	c_P (kJ/kg.K)	λ (W/m.K)
65	338,15	980,6	–	4,184	0,663
70	343,15	977,8	5,8	4,187	0,668
75	348,15	974,9	–	4,190	0,671
80	353,15	971,8	6,3	4,194	0,673
85	358,15	968,7	–	4,198	0,676
90	363,15	965,3	7,0	4,202	0,678
95	368,15	961,9	–	4,206	0,680
100	373,15	958,4	7,5	4,211	0,682
110	383,15	951,0	8,0	4,224	0,684
120	393,15	943,5	8,5	4,232	0,685
130	403,15	934,8	9,1	4,250	0,686
140	413,15	926,3	9,7	4,257	0,684
150	423,15	916,9	10,3	4,270	0,684

Tableau A.6 *(suite)* – Propriétés thermiques de l'eau liquide à la pression de saturation.

Température		Masse volumique	Coefficient de dilatation thermique	Capacité thermique	Conductivité thermique
t (°C)	*T* (K)	ρ (kg/m³)	$\beta \times 10^4$ (1/K)	c_p (kJ/kg.K)	λ (W/m.K)
160	433,12	907,6	10,8	4,285	0,680
170	443,15	897,3	11,5	4,396	0,679
180	453,15	886,6	12,1	4,396	0,673
190	463,15	876,0	12,8	4,480	0,670
200	473,15	862,8	13,5	4,501	0,665
210	483,15	852,8	14,3	4,560	0,655
220	493,15	837,0	15,2	4,605	0,652
230	503,15	827,3	16,2	4,690	0,637
240	513,15	809,0	17,2	4,731	0,634
250	523,15	799,2	18,6	4,857	0,618
260	533,15	779,0	20,0	4,982	0,613
270	543,15	767,9	21,7	5,030	0,590
280	553,15	750,0	23,8	5,234	0,588

Tableau A.6 *(suite)* – Propriétés thermiques de l'eau liquide à la pression de saturation.

Température		Masse volumique	Coefficient de dilatation thermique	Capacité thermique	Conductivité thermique
t (°C)	T (K)	ρ (kg/m^3)	$\beta \times 10^4$ (1/K)	c_P (kJ/kg.K)	λ (W/m.K)
290	563,15	732,3	26,5	5,445	0,558
300	573,15	712,5	29,5	5,694	0,564
310	583,15	690,6	33,5	6,155	0,519
320	593,15	667,1	38,0	6,610	0,494
325	598,15	650,0	–	6,699	0,471
330	603,15	640,2	42,5	7,245	0,468
340	613,15	609,4	47,5	8,160	0,437
350	623,15	572,0	–	9,295	0,400
360	633,15	524,0	–	9,850	0,356
370	643,15	448,0	–	11,690	0,293

D'après K. Raznjevic, *Tables et diagrammes thermodynamiques*, Eyrolles.

Tableau A.7 – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 0,010 MPa (T_{sat} = 45,81 °C)			P = 0,050 MPa (T_{sat} = 81,33 °C)			P = 0,10 MPa (T_{sat} = 99,63 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	14,674	2 584,7	8,150 2	3,240	2 645,9	7,593 9	1,694 0	2 675,5	7,359 4
50	14,869	2 592,6	8,174 9	-	-	-	-	-	-
100	17,196	2 687,5	8,447 9	3,418	2 682,5	7,694 7	1,695 8	2 676,2	7,361 4
150	19,512	2 783,0	8,688 2	3,889	2 780,1	7,940 1	1,936 4	2 776,4	7,613 4
200	21,825	2 879,5	8,903 8	4,356	2 877,7	8,158 0	2,172	2 875,3	7,834 3
250	24,136	2 977,3	9,100 2	4,820	2 976,0	8,355 6	2,406	2 974,3	8,033 3
300	26,445	3 076,5	9,281 3	5,284	3 075,5	8,537 3	2,639	3 074,3	8,215 8
400	31,063	3 279,6	9,607 7	6,209	3 278,9	8,864 2	3,103	3 278,2	8,543 5
500	35,679	3 489,1	9,897 8	7,134	3 488,7	9,154 6	3,565	3 488,1	8,834 2

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 0,010 MPa (T_{sat} = 45,81 °C)			P = 0,050 MPa (T_{sat} = 81,33 °C)			P = 0,10 MPa (T_{sat} = 99,63 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
600	40,295	3 705,4	10,160 8	8,057	3 705,1	9,417 8	4,028	3 704,7	9,097 6
700	44,911	3 928,7	10,402 8	8,981	3 928,5	9,659 9	4,490	3 928,2	9,339 8
800	49,526	4 159,0	10,628 1	9,904	4 158,9	9,885 2	4,952	4 158,6	9,565 2
900	54,141	4 396,4	10,839 6	10,828	4 396,3	10,096 7	5,414	4 396,1	9,776 7
1 000	58,757	4 640,6	11,039 3	11,751	4 640,5	10,296 4	5,875	4 640,3	9,976 4
1 100	63,372	4 891,2	11,228 7	12,674	4 891,1	10,485 9	6,337	4 891,0	10,165 9
1 200	67,987	5 147,8	11,409 1	13,597	5 147,7	10,666 2	6,799	5 147,6	10,346 3
1 300	72,602	5 409,7	11,581 1	14,521	5 409,6	10,838 2	7,260	5 409,5	10,518 3

	P = 0,010 MPa (T_{sat} = 45,81 °C)			P = 0,050 MPa (T_{sat} = 81,33 °C)			P = 0,10 MPa (T_{sat} = 99,63 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,885 7	2 706,7	7,127 2	0,605 8	2 725,3	6,991 9	0,462 5	2 738,6	6,895 9
150	0,959 6	2 768,8	7,279 5	0,633 9	2 761,0	7,077 8	0,470 8	2 752,8	6,929 9
200	1,080 3	2 870,5	7,506 6	0,716 3	2 865,6	7,311 5	0,534 2	2 860,5	7,170 6
250	1,198 8	2 971,0	7,708 6	0,796 4	2 967,6	7,516 6	0,595 1	2 964,2	7,378 9
300	1,316 2	3 071,8	7,892 6	0,875 3	3 069,3	7,702 2	0,654 8	3 066,8	7,566 2
400	1,549 3	3 276,6	8,221 8	1,031 5	3 275,0	8,033 0	0,772 6	3 273,4	7,898 5
500	1,781 4	3 478,1	8,513 3	1,186 7	3 486,0	8,325 1	0,889 3	3 484,9	8,191 3
600	2,013	3 704,0	8,777 0	1,341 4	3 703,2	8,589 2	1,005 5	3 702,4	8,455 8
700	2,244	3 927,6	9,019 4	1,495 7	3 927,1	8,831 9	1,121 5	3 926,5	8,698 7

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 0,20 MPa (T_{sat} = 120,23 °C)			**P = 0,30 MPa (T_{sat} = 133,55 °C)**			**P = 0,40 MPa (T_{sat} = 143,63 °C)**		
T (°C)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
800	2,475	4 158,2	9,244 9	1,649 9	4 157,8	9,057 6	1,237 2	4 157,3	8,924 4
900	2,706	4 395,8	9,456 6	1,804 1	4 395,4	9,269 2	1,352 9	4 395,1	9,136 2
1 000	2,937	4 640,0	9,656 3	1,958 1	4 639,7	9,469 0	1,468 5	4 636,4	9,336 0
1 100	3,168	4 890,7	9,845 8	2,112 1	4 890,4	9,658 5	1,584 0	4 890,2	9,525 6
1 200	3,399	5 147,3	10,026 2	2,266 1	5 147,1	9,838 9	1,699 6	5 146,8	9,706 0
1 300	3,630	5 409,3	10,198 2	2,420 1	5 409,0	10,011 0	1,815 1	5 408,8	9,878 0
	P = 0,50 MPa (T_{sat} = 151,86 °C)			**P = 0,60 MPa (T_{sat} = 158,85 °C)**			**P = 0,80 MPa (T_{sat} = 170,43 °C)**		
T (°C)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,374 9	2 748,7	6,821 3	0,315 7	2 756,8	6,760 0	0,240 4	2 769,1	6,662 8

200	0,424 9	2 855,4	7,059 2	0,352 0	2 850,1	6,966 5	0,260 8	2 839,3	6,815 8
250	0,474 4	2 960,7	7,270 9	0,393 8	2 957,2	7,181 6	0,293 1	2 950,0	7,038 4
300	0,522 6	3 064,2	7,459 9	0,434 4	3 061,6	7,372 4	0,324 1	3 056,5	7,232 8
350	0,570 1	3 167,7	7,632 9	0,474 2	3 165,7	7,546 4	0,354 4	3 161,7	7,408 9
400	0,617 3	3 271,9	7,793 8	0,513 7	3 270,3	7,707 9	0,384 3	3 267,1	7,571 6
500	0,710 9	3 483,9	8,087 3	0,592 0	3 482,8	8,002 1	0,443 3	3 480,6	7,867 3
600	0,804 1	3 701,7	8,352 2	0,669 7	3 700,9	8,267 4	0,501 8	3 699,4	8,133 3
700	0,896 9	3 925,9	8,595 2	0,747 2	3 925,3	8,510 7	0,560 1	3 924,2	8,377 0
800	0,989 6	4 156,9	8,821 1	0,824 5	4 156,5	8,736 7	0,618 1	4 155,6	8,603 3
900	1,082 2	4 394,7	9,032 9	0,901 7	4 394,4	8,948 6	0,676 1	4 393,7	8,815 3
1 000	1,174 7	4 639,1	9,232 8	0,978 8	4 638,8	9,148 5	0,734 0	4 638,2	9,015 3

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 0,50 MPa (T_{sat} = 151,86 °C)			*P* = 0,60 MPa (T_{sat} = 158,85 °C)			*P* = 0,80 MPa (T_{sat} = 170,43 ° C)		
T (°C)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)
1 100	1,267 2	4 889,9	9,422 4	1,055 9	4 889,6	9,338 1	0,791 9	4 889,1	9,205 0
1 200	1,359 6	5 146,6	9,602 9	1,133 0	5 146,3	9,518 5	0,849 7	5 145,9	9,385 5
1 300	1,452 1	5 408,6	9,774 9	1,210 1	5 408,3	9,690 6	0,907 6	5 407,9	9,557 5
	P = 1,00 MPa (T_{sat} = 171,91 °C)			*P* = 1,20 MPa (T_{sat} = 187,99 °C)			*P* = 1,40 MPa (T_{sat} = 195,07 °C)		
T (°C)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)	***v″*** (m³.kg⁻¹)	***h″*** (kJ.kg⁻¹)	***s″*** (kJ.kg⁻¹.K⁻¹)
Sat.	0,194 44	2 778,1	6,586 5	0,163 33	2 784,8	6,523 3	0,1408 4	2 790,0	6,469 3
200	0,206 0	2 827,9	6,694 0	0,169 30	2 815,9	6,589 8	0,1430 2	2 803,3	6,497 5
250	0,232 7	2 942,6	6,924 7	0,192 34	2 935,0	6,829 4	0,1635 0	2 927,2	6,746 7
300	0,257 9	3 051,2	7,122 9	0,213 8	3 045,8	7,031 7	0,1822 8	3 040,4	6,953 4

350	0,282 5	3 157,7	7,301 1	0,234 5	3 153,6	7,212 1	0,200 3	3 149,5	7,136 0
400	0,306 6	3 263,9	7,465 1	0,254 8	3 260,7	7,377 4	0,217 8	3 257,5	7,302 6
500	0,354 1	3 478,5	7,762 2	0,294 6	3 476,3	7,675 9	0,252 1	3 474,1	7,602 7
600	0,401 1	3 697,9	8,029 0	0,333 9	3 696,3	7,943 5	0,286 0	3 694,8	7,871 0
700	0,447 8	3 923,1	8,273 1	0,372 9	3 922,0	8,188 1	0,319 5	3 920,8	8,116 0
800	0,494 3	4 154,7	8,499 6	0,411 8	4 153,8	8,414 8	0,352 8	4 153,0	8,343 1
900	0,540 7	4 392,9	8,711 8	0,450 5	4 392,2	8,627 2	0,386 1	4 391,5	8,555 6
1 000	0,587 1	4 637,6	8,911 9	0,489 2	4 637,0	8,827 4	0,419 2	4 636,4	8,755 9
1 100	0,633 5	4 888,6	9,101 7	0,527 8	4 888,0	9,017 2	0,452 4	4 887,5	8,945 7
1 200	0,679 8	5 145,4	9,282 2	0,566 5	5 144,9	9,197 7	0,485 5	5 144,4	9,126 2
1 300	0,726 1	5 407,4	9,454 3	0,605 1	5 407,0	9,369 8	0,518 6	5 406,5	9,298 4

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 1,60 MPa (T_{sat} = 201,41 °C)			*P* = 1,80 MPa (T_{sat} = 207,15 °C)			*P* = 2,00 MPa (T_{sat} = 212,42 °C)		
T (°C)	*v''* ($m^3.kg^{-1}$)	*h''* ($kJ.kg^{-1}$)	*s''* ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	*v''* ($m^3.kg^{-1}$)	*h''* ($kJ.kg^{-1}$)	*s''* ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	*v''* ($m^3.kg^{-1}$)	*h''* ($kJ.kg^{-1}$)	*s''* ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,123 80	2 794,0	6,421 8	0,110 42	2 797,1	6,379 4	0,099 63	2 799,5	6,340 9
225	0,132 87	2 857,3	6,551 8	0,116 73	2 846,7	6,480 8	0,103 77	2 835,8	6,414 7
250	0,141 84	2 919,2	6,673 2	0,124 97	2 911,0	6,606 6	0,111 44	2 902,5	6,545 3
300	0,158 62	3 034,8	6,884 4	0,140 21	3 029,2	6,822 6	0,125 47	3 023,5	6,766 4
350	0,174 56	3 145,4	7,069 4	0,154 57	3 141,2	7,010 0	0,138 57	3 137,0	6,956 3
400	0,190 05	3 254,2	7,237 4	0,168 47	3 250,9	7,179 4	0,151 20	3 247,6	7,127 1
500	0,220 3	3 472,0	7,539 0	0,195 50	3 469,8	7,482 5	0,175 68	3 467,6	7,431 7
600	0,250 0	3 693,2	7,808 0	0,222 0	3 691,7	7,752 3	0,199 60	3 690,1	7,702 4
700	0,279 4	3 919,7	9,053 5	0,248 2	3 918,5	7,998 3	0,223 2	3 917,4	7,948 7

800	0,308 6	4 152,1	8,280 8	0,274 2	4 151,2	8,225 8	0,246 7	4 150,3	8,176 5
900	0,337 7	4 390,8	8,493 5	0,300 1	4 390,1	8,438 6	0,270 0	4 389,4	8,389 5
1 000	0,366 8	4 635,8	8,693 8	0,326 0	4 635,2	8,639 1	0,293 3	4 634,6	8,590 1
1 100	0,395 8	4 887,0	8,883 7	0,351 8	4 886,4	8,829 0	0,316 6	4 885,9	8,780 0
1 200	0,424 8	5 143,9	9,064 3	0,377 6	5 143,4	9,009 6	0,339 8	5 142,9	8,960 7
1 300	0,453 8	5 406,0	9,236 4	0,403 4	5 405,6	9,181 8	0,363 1	5 405,1	9,132 9

	P = 2,50 MPa (T_{sat} = 223,99 °C)			**P = 3,00 MPa (T_{sat} = 233,90 °C)**			**P = 3,50 MPa (T_{sat} = 242,60 °C)**		
T (°C)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,079 98	2 803,1	6,257 5	0,066 68	2 804,2	6,186 9	0,057 07	2 803,4	6,125 3
225	0,080 27	2 806,3	6,263 9	-	-	-	-	-	-
250	0,087 00	2 880,1	6,408 5	0,070 58	2 855,8	6,287 2	0,058 72	2 829,2	6,174 9

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 2,50 MPa (T_{sat} = 223,99 °C)			P = 3,00 MPa (T_{sat} = 233,90 °C)			P = 3,50 MPa (T_{sat} = 242,60 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
300	0,098 90	3 008,8	6,643 8	0,081 14	2 993,5	6,539 0	0,068 42	2 977,5	6,446 1
350	0,109 76	3 126,3	6,840 3	0,090 53	3 115,3	6,742 8	0,076 78	3 104,0	6,657 9
400	0,120 10	3 239,3	7,014 8	0,099 36	3 230,9	6,921 2	0,084 53	3 222,3	6,840 5
450	0,130 14	3 350,8	7,174 6	0,107 87	3 344,0	7,083 4	0,091 96	3 337,2	7,005 2
500	0,139 98	3 462,1	7,323 4	0,116 19	3 456,5	7,233 8	0,099 18	3 450,9	7,157 2
600	0,159 30	3 686,3	7,596 0	0,132 43	3 682,3	7,508 5	0,113 24	3 678,4	7,433 9
700	0,178 32	3 914,5	7,843 5	0,148 38	3 911,7	7,757 1	0,126 99	3 908,8	7,683 7
800	0,197 16	4 148,2	8,072 0	0,164 14	4 145,9	7,986 2	0,140 56	4 143,7	7,913 4
900	0,215 90	4 387,6	8,285 3	0,179 80	4 385,9	8,199 9	0,154 02	4 384,1	8,127 6

1 000	0,234 6	4 633,1	8,486 1	0,195 41	4 631,6	8,400 9	0,167 43	4 630,1	8,328 8
1 100	0,253 2	4 884,6	8,676 2	0,210 98	4 883,3	8,591 2	0,180 80	4 881,9	8,519 2
1 200	0,271 8	5 147,7	8,856 9	0,226 52	5 140,5	8,772 0	0,194 15	5 139,3	8,700 0
1 300	0,290 5	5 404,0	9,029 1	0,242 06	5 402,8	8,944 2	0,207 49	5 401,7	8,872 3
	P = 4,0 MPa (T_{sat} = 250,40 °C)			**P = 4,5 MPa (T_{sat} = 257,49 °C)**			**P = 5,0 MPa (T_{sat} = 263,99 °C)**		
T (°C)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,497 8	2 801,4	6,070 1	0,044 06	2 798,3	6,019 8	0,039 44	2 794,3	5,973 4
275	0,054 57	2 886,2	6,228 5	0,047 30	2 863,2	6,140 1	0,041 41	2 838,3	6,054 4
300	0,058 84	2 960,7	6,361 5	0,513 5	2 943,1	6,282 8	0,045 32	2 924,5	6,208 4
350	0,066 45	3 092,5	6,582 1	0,058 40	3 080,6	6,513 1	0,051 94	3 068,4	6,449 3
400	0,073 41	3 213,6	6,769 0	0,064 75	3 204,7	6,704 7	0,057 81	3 195,7	6,645 9

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 4,0 MPa (T_{sat} = 250,40 °C)			P = 4,5 MPa (T_{sat} = 257,49 °C)			P = 5,0 MPa (T_{sat} = 263,99 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
450	0,080 02	3 330,3	6,936 3	0,070 74	3 323,3	6,874 6	0,063 30	3 316,2	6,818 6
500	0,086 43	3 445,3	7,090 1	0,076 51	3 439,6	7,030 1	0,068 57	3 433,8	6,975 9
600	0,098 85	3 674,4	7,368 8	0,087 65	3 670,5	7,311 0	0,078 69	3 666,5	7,258 9
700	0,110 95	3 905,9	7,619 8	0,098 47	3 903,0	7,563 1	0,088 49	3 900,1	7,512 2
800	0,122 87	4 141,5	7,850 2	0,109 11	4 139,3	7,794 2	0,098 11	4 137,1	7,744 0
900	0,134 69	4 382,3	8,064 7	0,119 65	4 380,6	8,009 1	0,107 62	4 378,8	7,959 3
1 000	0,146 45	4 628,7	8,266 2	0,130 13	4 627,2	8,210 8	0,117 07	4 625,7	8,161 2
1 100	0,157 17	4 880,6	8,456 7	0,140 56	4 879,3	8,401 5	0,126 48	4 878,0	8,352 0
1 200	0,169 87	5 138,1	8,637 6	0,150 98	5 136,9	8,582 5	0,135 87	5 135,7	8,533 1

1 300	0,181 56	5 400,5	8,810 0	0,161 39	5 399,4	8,754 9	0,145 26	5 398,2	8,705 5
	P = 6,0 MPa (T_{sat} = 275,64 °C)			P = 7,0 MPa (T_{sat} = 285,88 °C)			P = 8,0 MPa (T_{sat} = 295,06 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,032 44	2 784,3	5,889 2	0,027 37	2 772,1	5,813 3	0,023 52	2 758,0	5,743 2
300	0,036 16	2 884,2	6,067 4	0,029 47	2 838,4	5,930 5	0,242 6	2 785,0	5,790 6
350	0,042 23	3 043,0	6,333 5	0,035 24	3 016,0	6,228 3	0,029 95	2 987,3	6,130 1
400	0,047 39	3 177,2	6,540 8	0,039 93	3 158,1	6,447 8	0,034 32	3 138,3	6,363 4
450	0,052 14	3 301,8	6,719 3	0,044 16	3 287,1	6,632 7	0,038 17	3 272,0	6,555 1
500	0,056 65	3 422,2	6,880 3	0,048 14	3 410,3	6,797 5	0,041 75	3 398,3	6,724 0
550	0,061 01	3 540,6	7,028 8	0,051 95	3 530,9	6,948 6	0,045 16	3 521,0	6,877 8
600	0,065 25	3 658,4	7,167 7	0,055 65	3 650,3	7,089 4	0,048 45	3 642,0	7,020 6

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 6,0 MPa (T_{sat} = 275,64 °C)			**P = 7,0 MPa (T_{sat} = 285,88 °C)**			**P = 8,0 MPa (T_{sat} = 295,06 °C)**		
T (°C)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	**v''** ($m^3.kg^{-1}$)	**h''** ($kJ.kg^{-1}$)	**s''** ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
700	0,073 52	3 894,2	7,423 4	0,062 83	3 888,3	7,347 6	0,054 81	3 882,4	7,281 2
800	0,081 60	4 132,7	7,656 6	0,069 81	4 128,2	7,582 2	0,060 97	4 123,8	7,517 3
900	0,089 58	4 375,3	7,872 7	0,076 69	4 371,8	7,799 1	0,067 02	4 368,3	7,735 1
1 000	0,097 49	4 622,7	8,075 1	0,083 50	4 619,8	8,002 0	0,073 01	4 616,9	7,938 4
1 100	0,105 36	4 875,4	8,266 1	0,090 27	4 872,8	8,193 3	0,078 96	4 870,3	8,130 0
1 200	0,113 21	5 133,3	8,447 4	0,097 03	5 130,9	8,374 7	0,084 89	5 128,5	8,311 5
1 300	0,121 06	5 396,0	8,619 9	0,103 77	5 393,7	8,547 3	0,090 80	5 391,5	8,484 2

	P = 9,0 MPa (T_{sat} = 303,40 °C)			P = 10,0 MPa (T_{sat} = 311,06 °C)			P = 12,5 MPa (T_{sat} = 327,89 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,020 48	2 742,1	5,677 2	0,018 026	2 724,7	5,614 1	0,013 495	2 673,8	5,462 4
325	0,023 27	2 856,0	5,871 2	0,019 861	2 809,1	5,756 8	-	-	-
350	0,025 80	2 956,6	6,036 1	0,022 42	2 923,4	5,944 3	0,016 126	2 826,2	5,711 8
400	0,029 93	3 117,8	6,285 4	0,026 41	3 096,5	6,212 0	0,200 0	3 039,3	6,041 7
450	0,033 50	3 256,6	6,484 4	0,029 75	3 240,9	6,419 0	0,229 9	3 199,8	6,271 9
500	0,036 77	3 386,1	6,657 6	0,032 79	3 373,7	6,596 6	0,025 60	3 341,8	6,461 8
550	0,039 87	3 511,0	6,814 2	0,035 64	3 500,9	6,756 1	0,028 01	3 475,2	6,629 0
600	0,042 85	3 633,7	6,958 9	0,038 37	3 625,3	6,902 9	0,030 29	3 604,0	6,781 0
650	0,045 74	3 755,3	7,094 3	0,041 01	3 748,2	7,039 8	0,032 48	3 730,4	6,921 8

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 9,0 MPa (T_{sat} = 303,40 °C)			P = 10,0 MPa (T_{sat} = 311,06 °C)			P = 12,5 MPa (T_{sat} = 327,89 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
700	0,048 57	3 876,5	7,222 1	0,043 58	3 870,5	7,168 7	0,034 60	3 855,3	7,053 6
800	0,054 09	4 119,3	7,459 6	0,048 59	4 114,8	7,407 7	0,038 69	4 103,6	7,296 5
900	0,059 50	4 364,8	7,678 3	0,053 49	4 361,2	7,627 2	0,042 67	4 352,5	7,518 2
1 000	0,064 85	4 614,0	7,882 1	0,058 32	4 611,0	7,831 5	0,046 58	4 603,8	7,723 7
1 100	0,070 16	4 867,7	8,074 0	0,063 12	4 865,1	8,023 7	0,050 45	4 858,8	7,916 5
1 200	0,075 44	5 126,2	8,255 6	0,067 89	5 123,8	8,205 5	0,054 30	5 118,0	8,098 7
1 300	0,080 72	5 389,2	8,428 4	0,072 65	5 387,0	8,378 3	0,058 13	5 381,4	8,271 7

	P = 15,0 MPa (T_{sat} = 342,24 °C)			P = 17,5 MPa (T_{sat} = 354,75 °C)			P = 20,0 MPa (T_{sat} = 365,81 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
Sat.	0,010 337	2 610,5	5,309 8	0,007920	2 528,8	5,1419	0,005 834	2 409,7	4,926 9
350	0,011 470	2 692,4	5,442 1	-	-	-	-	-	-
400	0,015 649	2 975,5	5,881 1	0,012 447	2 902,9	5,721 3	0,009 942	2 818,1	5,554 0
450	0,018 445	3 156,2	6,140 4	0,015 174	3 109,7	6,018 4	0,012 695	3 060,1	5,901 7
500	0,020 80	3 308,6	6,344 3	0,017 358	3 274,1	6,238 3	0,014 768	3 238,2	6,140 1
550	0,022 93	3 448,6	6,519 9	0,019 288	3 421,4	6,423 0	0,016 555	3 393,5	6,334 8
600	0,024 91	3 582,3	6,677 6	0,021 06	3 560,1	6,586 6	0,018 178	3 537,6	6,504 8
650	0,026 80	3 712,3	6,822 4	0,022 74	3 693,9	6,735 7	0,019 693	3 675,3	6,658 2
700	0,028 61	3 840,1	6,957 2	0,024 34	3 824,6	6,873 6	0,021 13	3 809,0	6,799 3

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 15,0 MPa (T_{sat} = 342,24 °C)			P = 17,5 MPa (T_{sat} = 354,75 °C)			P = 20,0 MPa (T_{sat} = 365,81 °C)		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
800	0,032 10	4 092,4	7,204 0	0,027 38	4 081,1	7,124 4	0,023 85	4 069,7	7,054 4
900	0,035 46	4 343,8	7,427 9	0,030 31	4 335,1	7,350 7	0,026 45	4 326,4	7,283 0
1 000	0,038 75	4 596,6	7,634 8	0,033 16	4 589,5	7,558 9	0,028 97	4 582,5	7,492 5
1 100	0,042 00	4 852,6	7,828 3	0,035 97	4 846,4	7,753 1	0,031 45	4 840,2	7,687 4
1 200	0,045 23	5 112,3	8,010 8	0,038 76	5 106,6	7,936 0	0,033 91	5 101,0	7,870 7
1 300	0,048 45	5 376,0	8,184 0	0,041 54	5 370,5	8,109 3	0,036 36	5 365,1	8,044 2
	P = 25,0 MPa			P = 30 MPa			P = 35,0 MPa		
T (°C)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	v'' ($m^3.kg^{-1}$)	h'' ($kJ.kg^{-1}$)	s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)
375	0,001 9731	1 848,0	4,032 0	0,001 789 2	1 791,5	3,930 5	0,001 700 3	1 762,4	3,872 2

400	0,006 004	2 580,2	5,141 8	0,002 790	2 151,1	4,472 8	0,002 100	1 987,6	4,212 6
425	0,007 881	2 806,3	5,472 3	0,005 303	2 614,2	5,150 4	0,003 428	2 373,4	4,774 7
450	0,009 162	2 949,7	5,674 4	0,006 735	2 821,4	5,442 4	0,004 961	2 672,4	5,196 2
500	0,011 123	3 162,4	5,959 2	0,008 678	3 081,1	5,790 5	0,006 927	2 994,4	5,628 2
550	0,012 724	3 335,6	6,176 5	0,010 168	3 275,4	6,034 2	0,008 345	3 213,0	5,902 6
600	0,014 137	3 491,4	6,360 2	0,011 446	3 443,9	6,233 1	0,009 527	3 395,9	6,117 9
650	0,015 433	3 637,4	6,522 9	0,012 596	3 598,9	6,405 8	0,010 575	3 559,9	6,301 0
700	0,016 646	3 777,5	6,670 7	0,013 661	3 745,6	6,560 6	0,011 533	3 713,5	6,463 1
800	0,018 912	4 047,1	6,934 5	0,015 623	4 024,2	6,833 2	0,013 278	4 001,5	6,745 0
900	0,021 045	4 309,1	7,168 0	0,017 448	4 291,9	7,071 8	0,014 883	4 274,9	6,988 6
1 000	0,023 10	4 568,5	7,380 2	0,019 196	4 554,7	7,286 7	0,016 410	4 541,1	7,206 4

Tableau A.7 *(suite)* – Propriétés thermodynamiques de la vapeur d'eau surchauffée.

	P = 25,0 MPa			**P = 30 MPa**			**P = 35,0 MPa**		
T (°C)	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**
1 100	0,025 12	4 828,2	7,576 5	0,020 903	4 816,3	7,484 5	0,017 895	4 804,6	7,405 7
1 200	0,027 11	5 089,9	7,760 5	0,022 589	5 079,0	7,669 2	0,019 360	5 068,3	7,591 0
1 300	0,029 10	5 354,4	7,934 2	0,024 266	5 344,0	7,843 2	0,020 815	5 333,6	7,765 3
	P = 40,0 MPa			**P = 50,0 MPa**			**P = 60,0 MPa**		
T (°C)	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**	**v'' ($m^3.kg^{-1}$)**	**h'' ($kJ.kg^{-1}$)**	**s'' ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)**
375	0,001 640 7	1 742,8	3,829 0	0,001 559 4	1 716,6	3,763 9	0,001 502 8	1 699,5	3,714 1
400	0,001 907 7	1 930,9	4,113 5	0,001 730 9	1 874,6	4,003 1	0,001 633 5	1 843,4	3,931 8
425	0,002 532	2 198,1	4,502 9	0,002 007	2 060,0	4,273 4	0,001 816 5	2 001,7	4,162 6
450	0,003 693	2 512,8	4,945 9	0,002 486	2 284,0	4,588 4	0,002 085	2 179,0	4,412 1

500	0,005 622	2 903,3	5,470 0	0,003 892	2 720,1	5,172 6	0,002 956	2 567,9	4,932 1
550	0,006 984	3 149,1	5,778 5	0,005 118	3 019,5	5,548 5	0,003 956	2 896,2	5,344 1
600	0,008 094	3 346,4	6,011 4	0,006 112	3 247,6	5,817 8	0,004 834	3 151,2	5,645 2
650	0,009 063	3 520,6	6,205 4	0,006 966	3 441,8	6,034 2	0,005 595	3 364,5	5,882 9
700	0,009 941	3 681,2	6,375 0	0,007 727	3 616,8	6,218 9	0,006 722	3 553,5	6,082 4
800	0,011 523	3 978,7	6,666 2	0,009 076	3 933,6	6,529 0	0,007 459	3 889,1	6,410 9
900	0,012 962	4 257,9	6,915 0	0,010 283	4 224,4	6,788 2	0,008 508	4 191,5	6,680 5
1 000	0,014 324	4 527,6	7,135 6	0,011 411	4 501,1	7,014 6	0,009 480	4 475,2	6,912 7
1 100	0,015 642	4 793,1	7,336 4	0,012 496	4 770,5	7,218 4	0,010 409	4 748,6	7,119 5
1 200	0,016 940	5 057,7	7,522 4	0,013 561	5 037,2	7,405 8	0,011 317	5 017,2	7,308 3
1 300	0,018 229	5 323,5	7,696 9	0,014 616	5 303,6	7,580 8	0,012 215	5 284,3	7,483 7

D’après Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Series in Chemical Engineering, John Wiley.

Tableau A.8 – Pressions de vapeur de différents corps.

Corps	Formule	1 mm Hg	10 mm Hg	40 mm Hg	100 mm Hg	200 mm Hg	760 mm Hg
Acétone	C_3H_6O	–59,4	–31,1	–9,4	7,7	22,7	56,5
Acétylène	C_2H_2	–142,9	–128,2	–116,7	–107,9	–100,3	–84,0
Azote	N_2	–226,1	–219,1	–214,0	–209,7	–205,6	–195,8
Benzène	C_6H_6	–36,7	–11,5	7,6	26,1	42,2	80,1
Bromure de lithium	LiBr	748	888	994	1 076	1 147	1 310
n-Butane	C_4H_{10}	–101,5	–77,8	–59,1	–44,2	–31,2	–0,5
Chlorodifluoro-méthane (R-22)	$CHClF_2$	–122,8	–103,7	–88,6	–76,4	–65,8	–40,8
Cuivre	Cu	1 628	1 879	2 067	2 207	2 325	2 595
Dichlorodifluoro-méthane (R-12)	CCl_2F_2	–118,5	–97,8	–81,6	–68,6	–57,0	–29,8

Dichlorofluoro-méthane (R-21)	$CHCl_2F$	–91,3	–67,5	–48,8	–33,9	–20,9	8,9
Diéthyl éther	$C_4H_{10}O$	–74,3	–48,1	27,7	–11,5	2,2	34,6
Diméthyl éther	C_2H_6O	–115,7	–93,3	–76,2	–62,7	–50,9	–23,7
Dioxyde d'azote	NO_2	–55,6	–36,7	–23,9	–14,7	–5,0	21,0
Dioxyde de carbone	CO_2	–134,3	–119,5	–108,6	–100,2	–93	–78,2
Dioxyde de soufre	SO_2	–95,5	–76,8	–60,5	–46,9	–35,4	–10,0
n-Dodécane	$C1_2H_{26}$	47,8	90,0	121,7	146,2	167,2	216,2
Éthanol	C_2H_5OH	–31,3	–2,3	19,0	34,9	48,4	78,4
Éthylamine	C_2H_7N	–82,3	–58,3	–39,8	–25,1	–12,3	16,6
Hélium	He	–271,7	–271,3	–270,7	–270,3	–269,8	–268,6

Tableau A.8 *(suite)* – Pressions de vapeur de différents corps.

Corps	Formule	1 mm Hg	10 mm Hg	40 mm Hg	100 mm Hg	200 mm Hg	760 mm Hg
n-Hexane	C_6H_{14}	–53,9	–25,0	–2,3	15,8	31,6	68,7
Hydrogène	H_2	–263,3	–261,3	–259,6	–257,9	–256,3	–252,5
Mercure	Hg	126,2	184,0	228,8	261,7	290,7	357,0
Méthane	CH_4	–205,9	–195,5	–187,7	–181,4	–175,5	–161,5
Méthanol	C_2H_5OH	–44,0	–13,5	5,0	21,2	34,8	64,7
Monoxyde de carbone	CO	–222,0	–215	–210	–205,7	–201,3	–191,3
Nitroglycérine	$C_3H_5N_3O_9$	127	188	235			
n-Octane	C_8H_{18}	–14,0	19,2	45,1	65,7	83,6	125,6
Oxygène	O_2	–219,1	–210,6	–204,1	–198,8	–194,0	–183,1
n-Pentane	C_5H_{12}	–76,6	–50,1	–29,2	–12,6	1,9	36,1

Phénol	C_6H_6O	40,1	73,8	100,1	121,4	139,0	181,9
Propane	C_3H_8	–128,9	–108,5	–92,4	–79,6	–68,4	–42,1
Propylène	C_3H_6	–131,9	–112,1	–96,5	–84,1	–73,3	–47,7
Tétrachlor-éthylène	C_2Cl_4	–20,6	13,8	40,1	61,3	79,8	120,8
Tétrafluoro-éthane (R-134a)	$C_2H_2F_4$	–144,0	–92,5	–76,0	–63,1	–52,0	–26,1
Toluène	C_7H_8	–26,7	6,4	31,8	51,9	69,5	110,6
Trichlorofluoro-méthane (R-11)	CCl_3F	–84,3	–59,0	–39,0	–23,0	–9,1	23,7
Trifluoro-méthane (R-23)	CHF_3	–150,0	–134,8	–121,2	–111,1	–102,4	–82,0
Xénon	Xe	–168,5	–152,8	–141,2	–132,8	–125,4	–108,0

Ce tableau donne les températures saturantes (en °C) de différents corps aux pressions indiquées dans le tableau (entre 1 et 760 mm Hg). Rappel des unités de pression : 1 atm = 760 mm Hg à 0 °C = 0,101 3 Mpa.

D'après Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill.

Tableau A.9 – Chaleur massique à pression (C_p) ou volume (C_v) constants et γ pour quelques gaz à 25 °C et 1 bar.

Corps	Formule	Masse molaire	C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})	C_v (J.kg^{-1}.K^{-1})	γ
Ammoniac	NH_3	17,03	2 178,38	1 656,12	1,315
Argon	Ar	39,948	521,50	312,35	1,670
Azote	N_2	28,013	1 040,58	742,37	1,402
n-Butane	C_4H_{10}	58,124	1 694,67	1 534,31	1,105
Dichlorodifluoro-méthane (R-12)	CCl_2F_2	120,91	616,60	540,50	1,141
Dichlorofluoro-méthane (R-21)	$CHCl_2F$	102,92	580,18	493,37	1,176
Difluoroéthane (R-152a)	CHF_2CH_3	66,05	1 050,8	909,86	1,155
Difluoro-méthane (R-32)	CH_2F_2	52,02	847,62	676,88	1,252
Dioxyde de carbone	CO_2	44,01	849,84	656,45	1,295
Eau	H_2O	18,015	2 081,16	1 453,16	1,432
Éthane	C_2H_6	30,070	1 778,03	1 491,63	1,192
Éthylène	C_2H_4	28,054	1 540,54	1 236,80	1,246

Tableau A.9 *(suite)* – Chaleur massique à pression (C_p) ou volume (C_v) constants et γ pour quelques gaz à 25 °C et 1 bar.

Corps	Formule	Masse molaire	C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})	C_v (J.kg^{-1}.K^{-1})	γ
Méthane	CH_4	16,043	2 231,81	1 708,80	1,306
Oxygène	O_2	31,999	919,70	658,50	1,397
Propane	C_3H_8	44,097	1 703,17	1 498,34	1,137
Propène	C_3H_6	42,081	1 534,41	1 325,16	1,158
Tétrafluoro-éthane (R-134a)	CH_2FCF_3	102,03	874,49	782,13	1,118
Trichlorofluoro-méthane (R-11)	CCl_3F	137,37	588,53	515,23	1,142
Trifluoro-méthane (R-23)	CHF_3	70,01	742,25	618,94	1,199

B • COMBUSTION

Tableau B.1 – Enthalpie de formation à 25 °C et 0,1 MPa de quelques corps.

Corps	Formule	*M* (g/mol)	État	$\bar{H}_f^0$ (kJ/mol)
Dioxyde de carbone	CO_2	44	Gaz	–393,5
Eau	H_2O	18	Gaz	–241,5
			Liquide	–285,8
Éthanol	C_2H_5OH	46	Gaz	–235,1
			Liquide	–277,7
Méthanol	CH_3OH	32	Gaz	–201,5
			Liquide	–239,1
Méthane	CH_4	16	Gaz	–74,9
Propane	C_3H_8	44	Gaz	–103,8
Butane	C_4H_{10}	58	Gaz	–126,1

Tableau B.1 *(suite)* – Enthalpie de formation à 25 °C et 0,1 MPa de quelques corps.

Corps	Formule	*M* (g/mol)	État	$\bar{H}_f^0$ (kJ/mol)
Octane	C_8H_{18}	114	Gaz	–208,4
			Liquide	–249,9
Dodécane	$C_{12}H_{26}$	170	Gaz	–290,7
			Liquide	–351,9
Acétylène	C_2H_2	26	Gaz	+226,7
Ammoniac	NH_3	17	Gaz	–45,8
Dioxyde de soufre	SO_2	64	Gaz	–296,5
	SH_2	34	Gaz	–19,9
Dioxyde d'azote	NO_2	44	Gaz	+33,2

D'après Gordon J. Van Wylen et Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley.

Tableau B.2 – Variations d'enthalpie à quelques températures pour les produits de la combustion supposés gaz parfaits.

Température (K)	$\Delta\bar{H}_{CO_2}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{H}_{N_2}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{H}_{O_2}$ (kJ/mol)	$\Delta\bar{H}_{H_2O}$ (kJ/mol)
320	0,8	0,6	0,6	0,7
400	4,0	3,0	3,0	3,4
500	8,3	5,9	6,0	6,9
600	12,9	8,9	9,2	10,5
700	17,7	11,9	12,5	14,2
800	22,8	15,0	15,8	18,0
900	28,0	18,2	19,2	21,9
1 000	33,4	21,5	22,7	26,0
1 200	44,5	28,1	29,7	34,5
1 400	55,6	34,9	36,9	43,5
1 600	67,6	41,9	44,2	52,9
1 800	79,4	49,0	51,7	62,7
2 000	91,4	56,1	59,2	72,8
2 200	103,5	63,4	66,8	83,1
2 400	115,8	70,6	74,4	93,7
2 600	128,0	78,0	82,2	104,5

D'après Gordon J. Van Wylen et Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley.

Tableau B.3 – Constante d'équilibre *K* pour la réaction $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$.

$$K = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \qquad P_0 = 0{,}1\ \text{MPa}$$

Température (K)	$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$	$2C_2O \rightleftharpoons 2CO + O_2$	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
298	–184,416	–207,524	–70,104
500	–105,382	–115,232	–40,590
1 000	–46,326	–47,058	–18,776
1 200	–36,364	–35,742	–15,138
1 400	–29,218	–27,684	–12,540
1 600	–23,842	–21,660	–10,588
1 800	–19,652	–16,994	–9,072
2 000	–16,290	–13,270	–7,862
2 200	–13,536	–10,240	–6,866
2 400	–11,238	–7,720	–6,038
2 600	–9,296	–5,602	–5,342
2 800	–7,624	–3,788	–4,742
3 000	–6,172	–2,222	–4,228

Tableau B.3 – Constante d'équilibre *K* pour la réaction $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$.

$$K = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \qquad P_0 = 0{,}1 \text{ MPa}$$

Température (K)	$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$	$2C_2O \rightleftharpoons 2CO + O_2$	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
3 200	–4,902	–0,858	–3,776
3 400	–3,782	0,338	–3,380
3 600	–2,784	1,402	–3,026
3 800	–1,890	2,352	–2,712
4 000	–1,084	3,198	–2,432
4 500	0,624	4,980	–1,842
5 000	1,992	6,394	–1,372
5 500	3,120	7,542	–0,994
6 000	4,064	8,490	–0,682

Valeurs de ln*K* en fonction de la température et à la pression de 0,1 MPa pour trois réactions présentes au cours de la combustion.

D'après Gordon J. Van Wylen et Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley.

INDEX

Photocomposition : ***SCM***, Toulouse

047154-(II)-(1)-OSB 80° - SCM - MPN
Impression, reliure
Imprimerie CHIRAT - 42540 Saint-Just-la-Pendue
Dépôt légal de la 1re édition : février 2004
Dépôt légal : juillet 2005 - N° 5985
Imprimé en France

AIDE-MÉMOIRE DE L'INGÉNIEUR

Francis Meunier

THERMODYNAMIQUE DE L'INGÉNIEUR

Énergétique • Environnement

Cet aide-mémoire regroupe de façon synthétique et illustrée toutes les définitions, équations et méthodes à connaître pour appliquer les concepts de la thermodynamique :

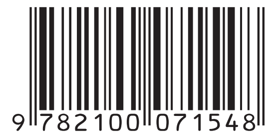
- principes de la thermodynamique et relations fondamentales ;
- propriétés des corps purs et des mélanges ;
- cycles thermodynamiques (cycles de Rankine, Carnot, Hirn, Ericsson, Stirling, Joule, Beau de Rochas, Diesel, Linde, Claude, cogénération) ;
- combustion.

Un dernier chapitre est consacré aux impacts environnementaux (quantification de l'effet de serre, analyse du cycle de vie). De nombreux tableaux de données sur les propriétés thermodynamiques des corps sont regroupés en annexe.

Cet aide-mémoire constitue un outil de travail indispensable pour les ingénieurs et techniciens en énergétique et en mécanique, ainsi que les étudiants et élèves-ingénieurs du domaine.

FRANCIS MEUNIER

L'auteur est titulaire de la chaire de physique du froid du Cnam, et directeur de l'Institut français du froid industriel (IFFI).







ISBN 2 10 007154 8

http://www.dunod.com